



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

ESTUDO TEÓRICO DA FOTOQUÍMICA DO CLOROMETANO MONO-HIDRATADO  
( $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ )

MARIANA GUEDES BEZERRA

*SAPIENTIA AEDIFICAT*

JOÃO PESSOA – PB- BRASIL  
2021

**MARIANA GUEDES BEZERRA\***

**ESTUDO TEÓRICO DA FOTOQUÍMICA DO CLOROMETANO MONO-HIDRATADO  
(CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal Paraíba.

**Orientador: Dr. Wagner de Mendonça Faustino**  
**2º Orientador: Dr. Silmar Andrade do Monte**  
**Coorientadora: Dra. Elizete Ventura do Monte**

\*Bolsista CAPES

**SAPIENTIA ÆDIFICAT**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

B574e Bezerra, Mariana Guedes.

Estudo teórico da fotoquímica do clorometano mono-hidratado (CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O) / Mariana Guedes Bezerra. - João Pessoa, 2021.

81 f. : il.

Orientação: Wagner de Mendonça Faustino, Silmar Andrade do Monte.

Coorientação: Elizete Ventura do Monte.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Química. 2. Cloreto de Metila. 3. Métodos multiconfiguracionais. 4. Canais fotodissociativos. I. Faustino, Wagner de Mendonça. II. Monte, Silmar Andrade do. III. Monte, Elizete Ventura do. IV. Título.

UFPB/BC

CDU 54(043)

# Estudo teórico da fotoquímica do clorometano monohidratado (CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O).

Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Mariana Guedes Bezerra e aprovada pela banca examinadora em 16 de abril de 2021.



---

Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino  
Orientador/Presidente



---

Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte  
(2º. Orientador)



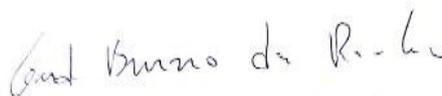
---

Profa. Dra. Elizete Ventura do Monte  
Departamento de Química - UFPB  
Coorientadora



---

Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Júnior  
(Examinador)



---

Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha  
(Examinador)



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Professor Wagner Faustino por aceitar assumir a orientação deste trabalho.

Agradeço imensamente, também, e principalmente, aos Professores Silmar Andrade e Elizete Ventura pelas orientações e ensinamentos, pelo acolhimento no Laboratório de Modelagem Molecular de Reações Químicas, pela paciência durante os processos de aprendizagem e pelas oportunidades proporcionadas.

Aos colegas de laboratório, Mayzza, José Roberto, Antônio, Albert e Daniel pelos conhecimentos compartilhados e por todo o apoio durante as várias etapas do mestrado. Agradeço, especialmente, ao Dr. Railton Barbosa pelo auxílio com os problemas técnicos e teóricos durante as várias etapas da pesquisa.

Grata também à minha família, sobretudo, aos meus pais e irmãs por todo apoio e incentivo.

Por fim, agradeço a CAPES pelo incentivo financeiro concedido através da bolsa de mestrado e também aos órgãos de financiamento e incentivo a pesquisa, CNPq e FAPESQPB.

“Coisas grandes e pequenas não seguem as mesmas leis. Talvez nada possa mudar em larga escala, mas em pequena, nós mudamos um grão de areia e com ele o mundo inteiro.” (Dark, 2017).

## RESUMO

Determinados compostos são responsáveis pela liberação de radicais associados diretamente à degradação desenfreada do ozônio atmosférico, entre estes, pode-se destacar o clorometano ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), que é responsável pela emissão de 15 a 20% de todo cloro presente na catálise da degradação do ozônio. Portanto, é de grande interesse o entendimento sobre a fotoquímica da molécula de clorometano, sendo imprescindível também considerar possíveis interações moleculares entre esta molécula e outras moléculas presentes em grandes quantidades na atmosfera, tais como a molécula de água. Este estudo procura esclarecer a fotoquímica do complexo de clorometano mono-hidratado ( $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ ), buscando identificar uma estrutura de mínimo para o mesmo, além de investigar as propriedades eletrônicas e dissociativas do complexo. Para isso, realizou-se cálculos de otimização e *single points*, utilizando-se métodos multiconfiguracionais (MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q) com bases aug-cc-pVDZ e d-aug-cc-pVDZ. Nestes cálculos foi usado um espaço ativo CAS (10,6) para definir as energias de excitação verticais dos estados singletos do complexo. A partir de tais resultados, realizou-se uma comparação entre o complexo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  e a molécula de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , contrapondo-se os estados equivalentes e identificando-se possíveis diferenças. Obteve-se então, que, em relação às energias de excitação verticais, de forma geral, os desvios entre os resultados da molécula e do complexo para o nível MR-CISD estão entre 0,5 eV e 0,61 eV. Adicionalmente, verificou-se a existência de alterações na natureza configuracional de alguns estados equivalentes. Ademais, nesse estudo, foram descritas também as energias de dissociação associadas a canais de liberação do cloro no complexo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ . Portanto, o estado iônico para o complexo foi caracterizado e encontra-se 4,24 eV acima do estado fundamental. A estrutura do par iônico  $[\text{CH}_3^+(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-]$  obtida permite identificar dois canais iônicos, designados aqui como (a) e (b). Estes canais diferenciam-se pela interação da molécula de água com os íons formados, uma vez que, no canal (a) ocorre a formação de um metanol protonado, enquanto no canal (b) forma-se um cloreto hidratado. Logo, determina-se duas energias de ligação distintas para o par iônico, estando esse ligado em relação ao canal (a) por 2,40 eV, enquanto em relação ao canal (b) está ligado por 4,38 eV. Verificou-se também a existência de dois canais neutros distintos, definindo, assim, duas energias de dissociação, sendo estas, respectivamente, 3,35 eV e 3,25 eV.

Palavras-chave: Cloreto de metila, métodos multiconfiguracionais, canais fotodissociativos.

## ABSTRACT

Certain compounds are responsible for the release of radicals directly associated with the unrestrained degradation of atmospheric ozone, among them, can be emphasized chloromethane, being responsible for the emission of 15 to 20% of all of all chlorine present in the catalysis of ozone degradation. Therefore, there is a great interest in understanding the photochemistry of the chloromethane molecule, and it is essential take into account potential molecular interactions between this molecule and other molecules present in large quantities in the atmosphere, such as water molecule. This study seeks to clarify the photochemistry of the monohydrate chloromethane complex, seeking to identify a minimum structure for it, in addition to investigating the electronic and dissociative properties. For this purpose, optimization and *single points* calculations were performed using multiconfiguration methods (MCSCF and MR-CISD) with aug-cc-pVDZ and d-aug-cc-pVDZ basis functions. In these calculations it was used an active space CAS (10,6) to determine the vertical excitation energies of singlet states. Based on these results, a comparison was made between monohydrate chloromethane complex and chloromethane molecule, confronting the differences between the equivalent states. It was verified that the deviations between the results of the vertical excitation energies of the two compared molecules are between 0.5 to 0.61 eV (MR-CISD). Additionally, it was identified changes in the configurational nature of some equivalent states. In this study, dissociation energies associated with chlorine release channels in the monohydrate chloromethane complex were also characterized. Thus, the ionic state was determined at 4.24 eV above the ground state. The ionic pair structure  $[\text{CH}_3^+(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-]$  enable to identify two distinct ionic channels, here designated as (a) and (b). These channels differ from each other by the distinct interactions between water molecule and the ions, in channel (a), protonated methanol is formed, while in channel (b), hydrate chloride is formed. Therefore, two different binding energies are determined for the ionic pair, which is bonded to channel (a) by 2.40 eV, while in to channel (b) it is bonded by 4.38 eV. The existence of two distinct neutral channels was also confirmed, thus defining two dissociation energies, these being, respectively, 3.35 eV and 3.25 eV.

Keywords: methyl chloride, multiconfiguration methods, photodissociation channels.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1— Recuperação da camada de ozônio entre abril de 1985 e abril de 2020...	14
Figura 2 - Orbitais de valência e Rydberg utilizados no espaço ativo para a molécula de CH <sub>3</sub> Cl.....	44
<i>Figura 3 – Estruturas de mínimo encontradas para o complexo CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O. ....</i>	<i>47</i>
Figura 4 - Orbitais de valência e Rydberg utilizados no espaço ativo para o complexo de CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O. ....	50
Figura 5- Orbitais do espaço ativo, CAS (6,4), utilizados para o cálculo do estado iônico.....	62
<i>Figura 6 – Estrutura de mínimo do par iônico [CH<sub>3</sub><sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)Cl<sup>-</sup>] obtida a nível MR-CISD. ....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 7 – Estrutura de mínimo do cátion (CH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 8 – Estrutura de mínimo do ânion (HOHCl)<sup>-</sup>. ....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 9 – Estrutura de mínimo do radical CH<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O). ....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 10 – Estrutura de mínimo do radical Cl(H<sub>2</sub>O).....</i>	<i>68</i>

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Esquema de orbitais da molécula de CH <sub>3</sub> Cl para o cálculo CASSCF e otimização MR-CISD. ....	36
Tabela 2 - Esquema de orbitais da molécula de CH <sub>3</sub> Cl para o cálculo CASSCF e MR-CISD. ....	37
<i>Tabela 3 - Esquema de orbitais da molécula de CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O para o cálculo CASSCF e otimização MR-CISD. ....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 4 - Esquema de orbitais da molécula de CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O para o cálculo single-point CASSCF e MR-CISD. ....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 5 – Esquema de orbitais para o cálculo CASSCF e MRCI-SD de otimização do par iônico.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 6 – Esquema de orbitais para cálculo single point do par iônico. ....</i>	<i>42</i>
Tabela 7- Comparação de parâmetros geométricos da estrutura otimizada e estrutura experimental do CH <sub>3</sub> Cl. ....	43
<i>Tabela 8 – Comparação entre energias de excitação vertical (<math>\Delta E</math>) dos estados singletos da molécula de CH<sub>3</sub>Cl obtidas a partir da geometria experimental (MEDEIROS et al., 2016) e geometria otimizada. ....</i>	<i>45</i>
Tabela 9-Parâmetros geométricos do complexo CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O (b) obtidos no presente estudo contrapostos a resultados da literatura. ....	48
Tabela 10 - Parâmetros geométricos do complexo CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O (a) obtidos no presente estudo contrapostos a resultados da literatura. ....	48
Tabela 11 - Resultados do MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q (valores entre parênteses) com a base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ (Cl,O,H) para os estados singletos de simetria A' do complexo CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O. ....	51
Tabela 12 - Resultados do MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q (valores entre parênteses) com a base d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ (Cl,O,H) para os estados singletos de simetria A'' do complexo CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O. ....	52
Tabela 13 - Comparação entre os estados singletos excitados da molécula de CH <sub>3</sub> Cl e do complexo CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O. Valores MR-CISD+Q entre parênteses. ....	56

---

Tabela 14 - Comparação entre os estados excitados singletos de simetria A' do complexo CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O para geometrias obtidas com os métodos MP2/aug-cc-pVTZ e MR-CISD/aug-cc-pVDZ. As propriedades foram calculadas a nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ. Valores MR-CISD+Q entre parênteses. ....	59
Tabela 15 - Comparação entre os estados excitados singletos de simetria A'' do complexo CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O para geometrias obtidas com os métodos MP2/aug-cc-pVTZ e MR-CISD/aug-cc-pVDZ. As propriedades foram calculadas a nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ. Valores MR-CISD+Q entre parênteses. ....	60

**LISTA DE ABREVIATURAS**

CFC	Compostos Clorofluorcarbonos
HCFC	Hidrofluorcarbonos
SDO	Substância destruidora do ozônio
HF	Método Hartree-Fock
DS	Determinante de Slater
OA	Orbital atômico
OM	Orbital molecular
SCF	Método do Campo Autoconsistente
MCSCF	Método Multiconfiguracional do Campo Autoconsistente
CASSCF	Método Multiconfiguracional do Espaço Ativo Completo
CSF	Função de Configuração do Estado
CI	Método da Interação de Configurações
MP2	Método da Perturbação de segunda ordem de Moller-Plesset
MR-CI	Método Multireferência da Interação de Configuração
STO	Orbitais Atômicos do tipo Slater
GTO	Orbitais Atômicos do tipo gaussiano
CAS	Espaço ativo completo
INT	Orbitais internos

---

AUX	Orbitais auxiliares
FC	Orbitais Fronzen Core
RMSE	Raiz do erro quadrático médio
GS	Estado Fundamental (ground-state)

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$h$  Constante de Planck

$\nu$  Frequência

$\lambda$  Comprimento de onda

$\Psi$  Função de onda

$\hat{H}$  Hamiltoniano

$E$  Energia

$\Phi_{SD}$  Determinante de Slater

$\hat{F}$  Operador de Fock

$\mathbf{F}$  Matriz de Fock

$\hat{J}$  Operador de Coulomb

$\hat{K}$  Operador de troca

$\chi_{om}$  Funções de base

$Y_{l,m}$  Função harmônica esférica

$f$  Força do oscilador

**SUMÁRIO**

AGRADECIMENTOS .....	3
RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
LISTA DE FIGURAS .....	iii
LISTA DE TABELAS .....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS .....	vi
LISTA DE SÍMBOLOS .....	viii
1 INTRODUÇÃO .....	11
1.1 O Clorometano e o complexo $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ .....	14
2 OBJETIVOS .....	16
2.1 Objetivo geral .....	16
2.2 Objetivos específicos .....	16
3 REVISÃO DE LITERATURA .....	17
3.1 A molécula de clorometano e o seu complexo mono-hidratado ( $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ ). 17	
3.2 Equação de Schrödinger .....	18
3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer .....	20
3.4 Método Hartree-Fock .....	20
3.5 Correlação eletrônica .....	23
3.6 Funções de base .....	24
3.6.1 Funções de Base de Dunning .....	26
3.7 Método de Perturbação de Segunda Ordem de Möller Plesset .....	27
3.8 Interação de Configuração .....	29
3.9 Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF) .....	31
3.10 Método CI Multireferência .....	32

---

3.11	A Fotoquímica no estudo de moléculas .....	33
3.11.1	Intensidade das transições eletrônicas.....	33
3.11.2	A natureza dos estados excitados .....	33
4	PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL .....	35
4.1	Molécula de CH <sub>3</sub> Cl .....	36
4.2	Complexo CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O .....	38
4.3	Caracterização do estado iônico .....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
5.1	Estrutura de mínimo da molécula de CH <sub>3</sub> Cl .....	43
5.2	Energias de excitação vertical da molécula de CH <sub>3</sub> Cl .....	43
5.3	Estruturas do complexo de CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O. ....	46
5.4	Energias de excitação verticais do complexo CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O .....	50
5.4.1	Influência da molécula de água sobre os estados excitados do clorometano .....	55
5.4.2	Influência da geometria na descrição dos estados excitados do complexo	58
5.5	Estado iônico .....	62
5.6	Energia de estabilização do par iônico. ....	64
5.7	Energias de dissociação do estado fundamental.....	66
5.8	Energia de ionização do radical CH <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O.....	69
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	70
7	ESTUDOS FUTUROS .....	72
8	REFERÊNCIAS .....	73

## 1 INTRODUÇÃO

Desde o advento da revolução industrial, o planeta vem sofrendo intensas alterações ambientais em virtude da ação humana. A atmosfera planetária tem sido um dos segmentos mais afetados por tais atividades. Fenômenos tais como o aquecimento global e a rarefação da camada de ozônio têm começado a ameaçar a continuidade da vida humana na Terra. Logo, fazem-se cada vez mais necessários estudos que busquem explicar, entender e propor soluções para tais problemáticas, bem como para outras relacionadas.

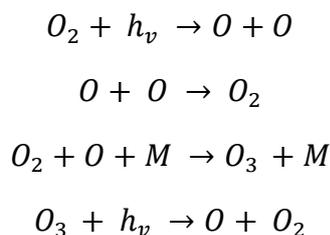
A rarefação da camada de ozônio, conforme Baird e Cann (2012), foi o primeiro problema ambiental que recebeu atenção global, exigindo um acordo mundial para tentar solucioná-lo. Para entender tal problemática, é indispensável a compreensão da estrutura atmosférica.

A atmosfera terrestre é formada por uma mistura de gases, sendo os gases nitrogênio (78%) e oxigênio (21%) seus principais componentes. A estrutura atmosférica consiste em camadas divididas de acordo com sua temperatura, são estas a troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera. A estratosfera exibe um comportamento reverso em relação a outras camadas, pois em altitudes mais baixas a temperatura para de decrescer e começa a elevar-se com a altitude, já no topo da camada ocorre o contrário, a temperatura para de crescer e começa a decair.

As principais reações químicas relacionadas à manutenção da vida na terra ocorrem na estratosfera, é nesta camada que está presente cerca de 90% das moléculas de ozônio (ROWLAND, 2009), sendo estas responsáveis por filtrar raios ultravioletas. Radiações na faixa do ultravioleta são prejudiciais à saúde humana, pois alteram a estrutura do DNA, gerando complicações tais como câncer de diversos tipos. De acordo com Norval *et al.* (2011) os problemas de saúde mais comuns associados a absorção de radiações UV-B são cânceres de pele e problemas de catarata. Raios ultravioletas de comprimento inferior a 220 nm são absorvidos por moléculas de oxigênio e nitrogênio presentes na estratosfera, já radiações de comprimento superior são filtradas pelo ozônio, que absorve em um intervalo de 220-290 nm, abrangendo assim raios UV-C (220-280 nm) e uma parcela dos raios UV-B (290-320 nm).

O processo da depleção da camada de ozônio é um processo cíclico natural provocado pela absorção de luz solar. Processos como esse, que envolvem a absorção de luz são de reconstrução contínua, tal mecanismo é chamado de ciclo de Chapman (1930). Sendo assim, o O<sub>3</sub> é construído através da decomposição de moléculas de oxigênio, que absorvem radiação transformando-se em oxigênio atômico, que colidem com oxigênios

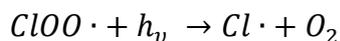
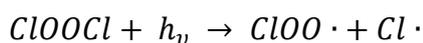
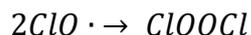
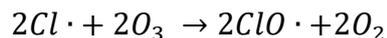
diatômicos, levando a formação de uma molécula de ozônio. Simultaneamente, o ozônio é destruído ao absorver radiação UV, formando assim átomos e moléculas de oxigênio. O mecanismo é descrito abaixo, onde M representa uma molécula qualquer.



No entanto, tal mecanismo pode ser alterado pela presença de moléculas que reagem com o ozônio destruindo-o e impedindo que este retorne ao ciclo.

O buraco na camada de ozônio foi descoberto por Joseph Farman (1985) e seus colegas no começo da década de 1970. O monitoramento da camada na Antártica já vinha sendo realizado desde 1957, até que foi observada uma queda significativa na quantidade de ozônio entre o início da década de 70 e o início da década de 80. Inicialmente não havia certeza sobre a causa dessa diminuição. Segundo Rowland (2009) foram propostas três hipóteses para explicar o fenômeno. A primeira consistia em uma mudança natural causada pela dinâmica na estratosfera da Antártica. Já a segunda explicação envolvia uma alteração natural na química de compostos  $NO_x$ . E por fim, a terceira hipótese propunha que compostos de origem antropogênica introduzidos na estratosfera estavam reagindo com o ozônio, impedindo seu retorno ao ciclo natural.

A resposta foi apresentada por Molina e Rowland (1974), cujo estudo propôs que os gases clorofluorcarbonos (CFCS) são os principais responsáveis pela rarefação do ozônio atmosférico. Os CFCS foram desenvolvidos na década de 1930 para serem usados, principalmente, como gases de refrigeração, e obtiveram destaque por possuírem baixa toxicidade e serem pouco reativos. Uma vez que possuem um alto tempo de vida, podem passar muito tempo na atmosfera e, ao subirem até a estratosfera, reagem com radiação ultravioleta, liberando radicais que catalisam a destruição das moléculas de ozônio. Sabe-se que um átomo de cloro é capaz de destruir 100.000 moléculas de ozônio (BOLAJI e HUAN, 2013). O mecanismo de consumo de ozônio atmosférico, catalisado por um cloro radicalar, pode ser ilustrado pelo seguinte esquema:



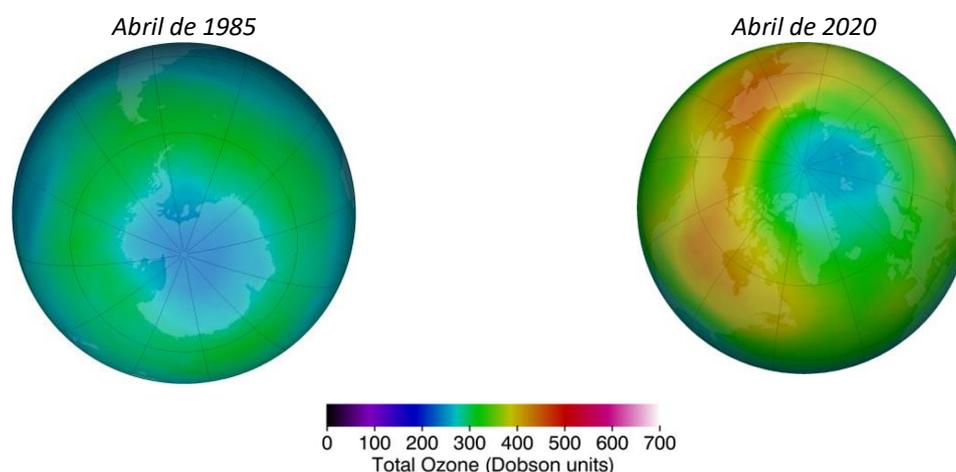
A emissão de CFCS nos anos 1980 chegou a alcançar um milhão de toneladas (BAIRD; CANN, 2012). Diante da crescente ameaça ambiental, diversos países decidiram unir-se para estabelecer um acordo internacional com a finalidade de tentar eliminar o uso de tais substâncias e restaurar o ozônio atmosférico, substituindo-as. Em 1987 foi então estabelecido o Protocolo de Montreal, que determinou a redução e a eliminação gradual da produção e uso de substâncias destruidoras da camada de ozônio (SDOs). Dessa forma, o tratado abrange não só os CFCS, mas também outras classes de substâncias que são capazes de liberar haletos radicalares na estratosfera. Tais substâncias estão divididas em classes, sendo estas: clorofluorcarbonos (CFCs), halons, tetracloro de carbono, metil clorofórmio, brometo de metila e hidroclorofluorcarbonos (HCFCs).

Inicialmente acreditava-se que os HCFCs seriam uma boa alternativa ao uso dos CFCs, visto que estes possuem menor potencial de degradação do ozônio, pois são capazes de serem removidos na troposfera por uma sequência de reações iniciadas com uma molécula de hidroxila. No entanto, ainda assim uma parcela destes gases consegue alcançar a estratosfera. Além disso, podem contribuir de maneira significativa no aquecimento global.

Graças ao Protocolo de Montreal a camada de ozônio vem se recuperando gradualmente ao longo dos anos, como mostram os dados da NASA, figura 1. Um estudo de modelagem recente demonstrou que, até 2014, o Protocolo evitou, no mínimo, uma duplicação na destruição do ozônio atmosférico (CHIPPERFIELD, 2015). Solomons *et al.* (2016) também aponta que a recuperação na camada de ozônio está cada vez mais emergente. Alguns países, no entanto, não conseguiram abolir totalmente o uso e a produção dessas substâncias, principalmente dos HCFCs. Entre esses pode ser citado o Brasil, que segundo dados do Ministério do Meio Ambiente (2020), há previsão para congelar uso de HCFCs apenas em 2024. Além disso, outras substâncias com potencial de destruição do ozônio atmosférico não estão incluídas no Protocolo de Montreal nem em suas emendas mais recentes. Pode ser citada como exemplo a molécula de diclorometano, que segundo um estudo recente (HOSSAINI *et al.*, 2017) demonstra ser uma ameaça a camada de ozônio, uma vez que sua emissão apresentou um crescimento de 8% entre 2004 e 2014. Além do diclorometano, outras substâncias com potencial de destruição do ozônio,

também estão fora do Protocolo por apresentarem tempo de vida curto. Diante disso, é necessário que tais substâncias sejam estudadas a fim de compreender potenciais caminhos reacionais, possibilitando assim o entendimento dos seus comportamentos na atmosfera.

Figura 1— Recuperação da camada de ozônio entre abril de 1985 e abril de 2020.



FONTE: NASA (2020)

Diante dessa problemática, a química computacional é uma importante ferramenta no estudo de problemas fotoquímicos, pois permite a realização de estudos detalhados de propriedades eletrônicas e caminhos reacionais. Levando em consideração que tais processos envolvem a absorção de radiação, a química teórica é capaz de fornecer informações precisas através de simulações computacionais que levam ao entendimento de mecanismos e características de processos fotodissociativos.

### 1.1 O Clorometano e o complexo $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$

Este trabalho pretende apresentar um estudo teórico da fotoquímica do complexo formado pela interação entre uma molécula de clorometano e água. Tendo como justificativa a possível influência da água sobre suas propriedades eletrônicas e geométricas.

Apesar de ter tempo de vida curto em relação a outros haletos de carbono, o clorometano é o mais abundante na atmosfera, uma vez que possui origem natural e antropogênica. De acordo com Harper (2000), o  $\text{CH}_3\text{Cl}$  é responsável pela emissão de 15 a 20% de todo cloro presente na catalisação da degradação do ozônio. A principal fonte de emissão de cloreto de metila na atmosfera é a queima de biomassa (HARPER, 2000). Ademais, conforme Carpenter *et al.* (2014), a produção e o consumo do clorometano não são regulados pelo Protocolo de Montreal apesar deste composto compartilhar das mesmas fontes que o composto  $\text{CH}_3\text{Br}$ , cuja produção é controlada pelo Protocolo. Diante disso, Santee *et al.* (2013) descreve em seu estudo uma relação direta entre processos regionais de queima de biomassa e o crescimento nos níveis de emissão de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , destacando a

importância da contribuição antropogênica no aumento da concentração de cloro presente na degradação do ozônio proveniente da emissão de clorometano.

Sendo assim, é de grande interesse o entendimento sobre o processo fotoquímico da dissociação do cloro na atmosfera. Um dos primeiros trabalhos a tratar da dissociação do cloro na molécula de clorometano foi desenvolvido por Kawasaki, Kasatani e Sato (1984), onde foram apresentados resultados de dissociação para uma série de halocarbonos em 193 nm. Este estudo identificou a formação dos fragmentos  $\text{CH}_3 + \text{Cl}$ , apontando um canal de fotodissociação neutro. Já a formação de fragmentos iônicos para a molécula de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  foi identificada por Suto *et al.* (1997), em um estudo utilizando fotoexcitações a lasers. Outra contribuição importante para o entendimento dos processos dissociativos da molécula de clorometano foi apresentada por Lochter *et al.* (2001), cujo o estudo consistiu na análise do espectro de fotoabsorção do  $\text{CH}_3\text{Cl}$  em um intervalo de 6-25 eV. Essa análise permitiu caracterizar detalhadamente estados de Rydberg para o clorometano e, adicionalmente, possibilitou estabelecer uma associação entre esses estados e os processos dissociativos dos halocarbonos de maneira geral. Posteriormente, Rogers *et al.* (2010) verificou, através de métodos experimentais, a formação de ânions em moléculas de halocarbonos, incluindo o cloreto de metila, no qual foi identificado a formação dos ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CH}_2\text{Cl}^-$ . Ainda nesse trabalho desenvolvido por Rogers *et al.* (2010) é demonstrada a importância dos orbitais de Rydberg do carbono na dissociação do clorometano. Complementarmente, um estudo teórico de grande contribuição para o entendimento da fotodissociação do  $\text{CH}_3\text{Cl}$  foi desenvolvido por MEDEIROS *et al.* (2016), verificando, pela primeira vez, a existência do estado iônico no clorometano, e também esclarecendo de forma detalhada canais de dissociação para a molécula.

Apesar dos conhecimentos já discutidos na literatura a respeito da fotodissociação do cloreto de metila, para melhorar o entendimento sobre tal processo de dissociação, é necessário considerar possíveis reações atmosféricas. A água regula o equilíbrio da maioria das reações que ocorrem na estratosfera, determinando assim a composição da mesma. Logo, a interação de uma molécula de água com uma molécula de clorometano pode influenciar diretamente nas propriedades eletrônicas e no caminho dissociativo da molécula, fazendo-se assim indispensável uma análise a cerca da fotoquímica do complexo formado pelas duas moléculas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Analisar a influência da molécula de água sobre a fotoquímica do clorometano através de um estudo teórico do complexo de clorometano mono-hidratado.

### 2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar e descrever os estados excitados da molécula de clorometano a partir de uma geometria otimizada.
- Caracterizar a estrutura de mínimo do complexo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ .
- Descrever os estados excitados de valência e Rydberg do complexo.
- Comparar diferentes métodos multiconfiguracionais na descrição desses estados.
- Investigar a influência da molécula de água nos parâmetros eletrônicos da molécula de clorometano, tais como, energias de excitação verticais, natureza dos estados e força do oscilador.
- Analisar o efeito geométrico sobre a descrição dos estados de valência e de Rydberg do complexo.
- Caracterizar o estado iônico, considerando o efeito da água sobre a molécula de clorometano.
- Definir possíveis canais de dissociação do complexo.
- Caracterizar a energia de estabilização do complexo.
- Determinar a ordem de energia dos canais dissociativos do complexo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ .

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 A molécula de clorometano e o seu complexo mono-hidratado ( $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ ).

O cloreto de metila é o halocarbono mais abundante na atmosfera, uma vez que este é produzido de forma natural por organismos microbianos, além disso, também é produzido em ampla escala pela queima de biomassa (HARPER, 2000). Outras fontes conhecidas estão relacionadas ao uso industrial e comercial. Diante disso, torna-se responsável por uma considerável parcela da degradação atmosférica do ozônio.

Sendo assim, é de grande interesse científico a compreensão dos mecanismos e reações fotoquímicas envolvendo a molécula de clorometano. Portanto, desde a descoberta do buraco na camada de ozônio, inúmeros estudos experimentais e teóricos foram desenvolvidos para compreender a fotoquímica envolvendo a molécula de clorometano. No entanto, o interesse pelo estudo dessa molécula se deu muitos anos antes da descoberta de tal problemática ambiental, ainda em 1936 foi publicado o primeiro estudo a relatar a observação do espectro de fotoabsorção do  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Tal trabalho foi desenvolvido por Price (1936) e reportou um espectro na região de energia entre 6,2-12,4 eV. Complementarmente, no final da década de 70 foi publicado o primeiro trabalho a relatar observações do espectro de fotoabsorção do  $\text{CH}_3\text{Cl}$  além do limite de 11,8 eV (WU; LEE; JUDGE, 1979).

Adicionalmente, os primeiros estudos a reportarem transições de Rydberg para o clorometano, foram desenvolvidos na década de 70 (RAYMONDA; EDWARDS; RUSSEL, 1974), sendo realizados em uma região de 55000 a 60000  $\text{cm}^{-1}$ . Já nos anos 2000 foi reportada uma observação mais ampla do espectro de fotoabsorção do cloreto de metila, identificando medidas no intervalo de 6-25 eV (LOCHT *et al.*, 2001), registrando de forma mais detalhada as transições de Rydberg. Demonstrou-se por meio deste e de outros trabalhos complementares que os estados de Rydberg estão associados aos processos dissociativos de halocarbonos, sendo assim, Rogers *et al.*, (2010) em um estudo envolvendo a formação de ânions de halocarbonos, apontou a necessidade de considerar orbitais de Rydberg do átomo de carbono na descrição de estados de Rydberg mais baixos.

Estudos teóricos também foram desenvolvidos a fim de compreender os estados excitados desta molécula. Nachtigallova (1986) relatou por meio de comparações entre resultados experimentais e teóricos uma descrição dos estados excitados de baixa energia do clorometano, identificando uma distinção entre estados do tipo valência e Rydberg. Estudos teóricos mais recentes conseguiram registrar resultados para os estados excitados

de valência e Rydberg da molécula de clorometano por meio de métodos altamente correlacionados, De Medeiros, Do Monte e Ventura (2014) relataram pela primeira vez estados excitados de energias superiores a 9,5 eV. Outro trabalho teórico de grande destaque a respeito da fotoquímica do clorometano foi desenvolvido por Medeiros *et al.* (2016), sendo este o primeiro estudo a esclarecer os caminhos fotodissociativos da molécula de CH<sub>3</sub>Cl.

Diante disso, pode-se afirmar que apesar do estudo da fotoquímica do cloreto de metila estar presente de forma ampla na literatura, para melhorar o entendimento sobre os processos fotoquímicos desse composto é necessário considerar que a molécula de CH<sub>3</sub>Cl está sujeita a interações ou reações atmosféricas. A molécula de água está presente na atmosfera e regula a composição da mesma, dessa forma, existe a possibilidade de interação entre ela e moléculas de halocarbonos. Um estudo desenvolvido por Dozova *et al.*, (2005) utilizando uma matriz de Neônio, apontou observações no espectro infravermelho de um complexo formado pelas moléculas de clorometano e água (CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O), comprovando assim a existência do mesmo. Ainda nesse estudo foram obtidas por meio de métodos *ab initio* duas estruturas de mínimo para o complexo, onde há a presença de ligações de hidrogênio.

### 3.2 Equação de Schrödinger

No início de 1900 a teoria quântica surgiu a partir da teoria de Planck, que buscava explicar o fenômeno de radiação de corpo negro. Sendo assim, Planck presumiu que os emissores e absorvedores de radiação no corpo negro funcionam como cargas elétricas harmonicamente oscilantes (ressonadores) em equilíbrio com a radiação eletromagnética em uma cavidade (LEVINE, 2014). Dessa forma, determinou-se que tais ressonadores, de frequência  $\nu$ , apresentam uma energia total que consiste em um número (N) indivisível de elementos de energia de magnitude  $h\nu$ , onde h representa a constante de Planck que é definida em  $6,6 \times 10^{-34}$  J.s. Logo, determinou-se a quantização de energia.

Após, em 1905, Einstein utilizou a teoria quântica para explicar o efeito fotoelétrico, que consiste na emissão de elétrons em um metal provocada pela ação da luz. Sendo assim, Einstein propôs que a luz ou radiação eletromagnética é composta por “entidades” (ou “pacotes”) de energia que se assemelham a partículas, denominadas como fótons. A energia de cada fóton é proporcional à frequência da radiação, sendo  $E_{\text{fóton}} = h\nu$ .

Alguns anos depois, a teoria da quântica foi aplicada por Niels Bohr para explicar o espectro do átomo de hidrogênio. Bohr presumiu que a energia do elétron era quantizada e este estava restrito a mover-se apenas em determinadas órbitas permitidas (LEVINE, 2014).

Assim, a energia de uma transição eletrônica no modelo de Bohr, corresponde à diferença de energia entre tais níveis bem estabelecidos e equivale a magnitude  $h\nu$ .

Diante disso, complementarmente, em 1924, De Broglie sugeriu que o movimento dos elétrons possui caráter ondulatório, resumindo a dualidade universal das partículas. De Broglie propôs que toda partícula possui uma onda associada, de comprimento  $\lambda$ , que é inversamente proporcional ao momento da partícula,  $p$  (MUELLER, 2002). Assim, o momento pode ser dado por  $p = h/\lambda$ . Sendo o momento de uma partícula proporcional à sua massa e velocidade.

Em 1926, inspirado na teoria de De Broglie, o físico Schrödinger desenvolveu a equação de onda da mecânica ondulatória, aplicou essa equação ao modelo de Bohr e demonstrou que os valores das energias quantizadas estavam de acordo com os resultados experimentais (ALCÁCER, 2007). A chamada equação de Schrödinger é fundamental para descrição de sistemas quânticos, sendo a principal base para o cálculo de energia de átomos e moléculas. A forma abreviada da equação de Schrödinger independente do tempo é representada pela equação 1,

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (1)$$

onde  $\hat{H}$  representa o operador Hamiltoniano que opera sobre a função de onda,  $\Psi$ , e  $E$  indica a energia total do sistema. Por fim,  $r$  representa o conjunto de coordenadas espaciais.

Uma vez que a energia total é composta por uma parcela cinética,  $\hat{T}$ , e outra potencial,  $\hat{V}$ , o operador hamiltoniano abrange ambas as parcelas. Dessa forma, considerando que o momento linear é expresso como  $p = mv$ , e utilizando a relação de De Broglie ( $p = h/\lambda$ ), alcança-se a seguinte forma para o hamiltoniano de um sistema independente do tempo:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + \hat{V}(r) \quad (2)$$

Aqui o primeiro termo indica o fator cinético, relacionado ao movimento da partícula, onde  $m$  representa a massa da partícula. O fator potencial é representado por  $\hat{V}$ .

A função de onda é descrita por um número complexo, no entanto, o que é experimentalmente observável é a densidade de probabilidade,  $|\Psi^2|$ . Para estados independentes do tempo a densidade de probabilidade não muda com o tempo, tais estados são denominados estados estacionários (LEVINE, 2014).

### 3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para sistemas moleculares o operador Hamiltoniano é composto por, no mínimo, cinco contribuições distintas, equação 3. Portanto,  $\hat{T}$ , representa o operador cinético, enquanto  $\hat{V}$  opera sobre a parte potencial. Os dois primeiros termos da equação se referem, respectivamente, as energias cinéticas do núcleo e dos elétrons. Já o termo seguinte se refere à atração coulômbica entre elétrons e núcleo. Por fim, o quarto e o quinto termo representam a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo e elétron-elétron. Dessa maneira, uma expressão precisa de funções de onda para sistemas moleculares torna-se difícil.

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

Uma das mais fundamentais aproximações da mecânica quântica é a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera o desacoplamento do movimento dos elétrons e dos núcleos. Uma vez que, sobre condições físicas normais, os núcleos das moléculas se movem muito mais lentamente do que os elétrons (CRAMER, 2004). Como resultado, o Hamiltoniano total, equação 3, pode ser dividido em uma parte nuclear e outra parte eletrônica, e a função de onda passa a ser descrita como um produto de uma parte eletrônica e outra nuclear:

$$\Psi(N, e) = \psi(N)\psi(e) \quad (4)$$

Considerando os núcleos estacionários, obtêm-se o hamiltoniano eletrônico, equação 5. Fornecendo assim uma energia puramente eletrônica.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (5)$$

### 3.4 Método Hartree-Fock

Considerando a aproximação de Bohr-Oppenheimer para sistemas moleculares, o operador Hamiltoniano pode ser representado pela equação 6, no qual o primeiro somatório abrange o operador de energia-cinética para n elétrons, o segundo representa a energia potencial eletrostática de atração entre um elétron qualquer e o núcleo de carga  $Z_e$  e o terceiro somatório contém a energia potencial de repulsão intereletrônica. Destaca-se que este Hamiltoniano está incompleto, uma vez que omite interações spin-órbita.

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (6)$$

Entretanto, apesar dessa aproximação, a solução para a equação de Schrödinger ainda é impossível para tais sistemas. Uma solução simplificada pode ser encontrada ao utilizar-se o modelo de partícula-independente, onde o movimento de um elétron é considerado independente dos outros elétrons. Nesse modelo, descrevem-se as interações de uma maneira média. Sendo também chamado de *Produto Hartree*, baseia-se em uma aproximação, cuja autofunção de um sistema com um determinado número de elétrons é dada pelo produto das autofunções monoelétrônicas, equação 7.

$$\Psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n \quad (7)$$

No entanto, essa descrição está incompleta, pois não considera as interações spin-orbital. Além disso, é falha, visto que ignora as interações elétron-elétron. Para melhorar esse modelo é necessária a adição desses fatores.

A representação do componente spin-orbital no hamiltoniano eletrônico deve seguir o Princípio de Pauli (1940), que define que a função de onda para férmions devem ser representadas por funções antissimétricas em relação à troca de coordenadas. Uma maneira matemática de alcançar a antissimetria da função de onda é através da construção do determinante de Slater (1928), equação 8.

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

As colunas do determinante representam os orbitais, isto é, as funções de onda monoelétrônicas, enquanto as linhas representam os elétrons. Sendo assim, as funções monoelétrônicas são, portanto, os orbitais monoelétrônicos, que são dadas por um produto de um orbital espacial e uma função de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ), também chamado de spin-orbital, sendo tomadas como ortonormais (JENSEN, 2007).

Um dos primeiros modelos a fornecer resultados aproximados aceitáveis para equação de Schrödinger de sistemas polielétrônicos, foi o método Hartree-Fock, uma vez que, este utiliza o modelo de partícula-independente para calcular o fator de repulsão eletrônica no hamiltoniano, além de incluir a função spin-orbital. As equações diferenciais usadas para encontrar os orbitais de Hartree-Fock seguem o modelo da equação 9. Tais

equações são usadas para encontrar funções que minimizem a energia do sistema em estudo.

$$\hat{F} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (9)$$

Onde  $\hat{F}$  representa o operador de Fock, ou o Hamiltoniano Hartree-Fock, e o auto-valor  $\varepsilon_i$  indica a energia orbital do spin-orbital  $i$ . O operador de Fock corresponde ao operador para um determinado elétron, o chamado operador de caroço, acrescido dos operadores de interação coulômbica,  $\hat{J}$ , e de interação de troca,  $\hat{K}$ , equação 10. Onde  $N$  indica o número total de elétrons do sistema.

$$\hat{F}(i) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)] \quad (10)$$

O modelo de Hartree-Fock assume que as interações entre os elétrons ocorrem de uma maneira média, sendo assim, os operadores  $\hat{J}$  e  $\hat{K}$  representam a interação de um determinado elétron,  $i$ , com a nuvem eletrônica global do sistema.

As soluções das equações de Hartree-Fock são dadas, principalmente, através de um procedimento iterativo denominado Método do Campo Autoconsistente de Hartree-Fock (HF-SCF). No entanto, esse procedimento não é suficiente para reduzir a alta complexidade das resoluções numéricas das equações de Hartree-Fock. Diante disso, em 1951, foi proposta, de maneira independente, por Roothan e Hall (1951), uma aproximação que propõe descrever a função de onda como uma combinação linear de orbitais atômicos, equação 11.

$$\Psi_i = \sum_{o=1}^{N_b} C_{oi} \chi_{oi} \quad (11)$$

Onde  $\chi_{oi}$  são as chamadas funções de base, e  $N_b$  indica o número de funções do conjunto de base, sendo cada uma dessas bases um orbital atômico. Já o coeficiente  $C_{oi}$  representa o peso de contribuição de cada orbital atômico. Portanto, orbitais moleculares (OM) podem

ser representados pela combinação linear de orbitais atômicos. A partir de  $N$  funções de base pode-se obter  $N$  funções de onda espaciais linearmente independentes.

Um dos principais resultados da aplicação da expansão da equação 11 nas funções de Hartree-Fock é que estas podem ser expressas na forma matricial, chamada de representação de Roothan. Substituindo-se a expansão linear (equação 11) na equação HF (equação 9) obtém-se as equações de Roothaan (12), onde  $F_{o\mu}$  corresponde aos elementos da matriz de Fock, enquanto  $S_{o\mu}$  representa os elementos da matriz de sobreposição. O conjunto total das  $N$  equações pode ser representado em forma matricial conforme a equação 12.1.

$$\sum_{\mu} F_{o\mu} C_{\mu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu} S_{o\mu} C_{\mu i} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (12)$$

$$\mathbf{Fc} = \mathbf{Sc}\varepsilon \quad (12.1)$$

Nessa representação,  $\mathbf{F}$  designa a matriz Fock, onde cada elemento é uma integral onde o operador de Fock opera um orbital atômico.  $\mathbf{S}$  representa a matriz de sobreposição, onde cada elemento é a integral de sobreposição de um orbital atômico. Por fim,  $\mathbf{c}$  representa a matriz dos coeficientes e  $\varepsilon$  é a matriz de energia, sendo esta uma matriz diagonal, cujas energias de cada orbital são representadas por cada elemento da diagonal principal.

O método HF-SCF baseia-se no chamado princípio variacional, que define que o valor esperado para a energia do sistema descrito por qualquer função de onda aproximada excede sempre o valor próprio mais baixo do hamiltoniano completo que descreve o sistema (ALCÁCER, 2007). Sendo assim, surge o método variacional, que consiste em escolher funções de onda tentativa, com parâmetros ajustáveis, variando estes parâmetros e buscando o melhor conjunto de funções de onda a fim de minimizar a energia.

### 3.5 Correlação eletrônica

Para um conjunto de funções de base suficientemente grande, a função de onda HF é capaz de fornecer 99% da energia total exata do sistema, no entanto o percentual remanescente é frequentemente de grande importância na descrição de fenômenos químicos (JENSEN, 2007). A diferença entre a energia não relativística exata do sistema e a energia obtida pela função de onda HF é chamada energia de correlação eletrônica.

A correlação eletrônica corresponde ao fato de que o movimento dos elétrons não é independente, isto é, os elétrons são correlacionados uns aos outros. Sendo assim, justifica-se o fato da energia de correlação não ser abrangida pela função de onda HF, pois essa segue o modelo de partícula independente.

A energia de correlação pode ter fontes distintas, vindo da correlação instantânea entre os elétrons, também chamada de correlação dinâmica, ou da correlação estática. A correlação dinâmica provém de elétrons em um mesmo orbital espacial. Já a correlação estática está ligada a presença de configurações degeneradas.

Outra distinção se dá considerando a diferença de spin, pois se a correlação entre elétrons de spins opostos tiver contribuição intraorbital e interorbital, ela será maior que a correlação de elétrons de mesmo spin. A correlação de spins opostos é chamada Correlação de Fermi, enquanto a correlação de spins iguais é denominada Correlação de Coulumb.

Para o estado fundamental a função de onda HF é um único determinante de Slater, por outro lado, para estados excitados a função de onda HF inclui mais de um determinante para que seja uma autofunção apropriada aos operadores de spin e simetria (LEVINE, 2014). Sendo assim, a fim de melhorar o resultado da função de onda HF, a função de onda tentativa inicial deve conter mais de um determinante de Slater  $\Phi_{SD}$ . Uma função de onda tentativa genérica pode ser descrita pela equação 13, onde  $a_0$  é determinado pela condição de normalização do método.

$$\Psi = a_0\Phi_{HF} + \sum_{i=1} a_i\Phi_i \quad (13)$$

Portanto, pode-se afirmar que o conjunto de base determina o tamanho da base monoelétrica, enquanto o número de determinantes define o tamanho da base multieletrônica.

### 3.6 Funções de base

As funções de base descrevem as funções de onda eletrônicas de um sistema. Dessa forma, as funções de base podem ser descritas como a representação matemática de orbitais atômicos e moleculares. A escolha de um conjunto de base adequado é um requisito essencial para o sucesso de um cálculo (LEVINE, 2014).

As primeiras funções de onda usadas na resolução do método Hartree-Fock foram as hidrogenóides, uma vez que são funções de onda espaciais monoelétrônicas e, portanto, correspondem à orbitais hidrogenóides (LEVINE, 2014), que equivalem à solução exata da equação de Schrödinger para átomos monoelétrônicos. A forma das funções hidrogenóides

está de acordo com a equação 14. Onde  $R_{nl}$  indica a função radial e  $Y_{l,m}$  representa uma função harmônico esférica.

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (14)$$

Uma vez que para os orbitais hidrogenóides a determinação das integrais de energia apresenta grande complexidade e, conseqüentemente, um alto custo computacional, após a consolidação do método HF, diversos estudos foram desenvolvidos buscando novas funções de base para representar de forma adequada os orbitais atômicos e os orbitais moleculares, além de buscar simplificar a determinação das integrais de energia. Surgiram assim as duas principais contribuições: as funções do tipo Slater (STOs) e as funções Gaussianas (GTOs).

Os orbitais do tipo Slater (STOs) são funções de base que apresentam grande semelhança com os orbitais hidrogenóides. As funções de base para moléculas monoatômicas ou diatômicas podem ser descritas como orbitais atômicos. Logo, de acordo com Levine (2014), cada OA pode ser representado por uma combinação linear de um ou mais orbital do tipo Slater. A forma de um STO centrada em um átomo está apresentada na equação 15.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (15)$$

Aqui N indica uma constante de normalização e  $Y_{l,m}$  é uma função harmônica esférica. Os nós radiais são introduzidos a partir de combinações lineares de STOs. Para sistemas moleculares constituídos por três ou mais centros as integrais são muito complexas, gerando uma limitação em relação ao custo computacional do cálculo.

Com o intuito de corrigir esse problema foram propostas as funções Gaussianas. Os orbitais do tipo Gaussiano são descritos em termos de coordenadas cartesianas ou polares, equação 16.

$$\begin{aligned} \chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) &= NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \\ \chi_{\zeta,n,l,m}(x, y, z) &= Nx^l x^l y^l z^l e^{-\zeta r^2} \end{aligned} \quad (16)$$

A soma dos expoentes integrais inteiros e não negativos  $l_x, l_y$  e  $l_z$  está relacionada ao número quântico de momento angular e a simetria orbital.

Por outro lado, apesar de apresentar um melhor custo computacional em relação às STOs, o comportamento das funções gaussianas não permite uma representação adequada da forma da radial dos orbitais. Para funções do tipo  $s$  as GTOs são planas e diferenciáveis no núcleo ( $r=0$ ), já os orbitais atômicos hidrogenóides reais possuem uma cúspide (CRAMER, 2004). Sendo assim, a fim de garantir uma representação adequada da forma radial dos orbitais, mantendo-se a eficiência computacional, aplica-se, então, uma combinação linear de GTOs. A combinação linear de funções GTOs está de acordo com a equação 17.

$$\phi^{CGF} = \sum_{a=1}^M c_a \phi^{GTO} \quad (17)$$

Nessa equação  $M$  representa o número de funções gaussianas utilizadas. Os coeficientes  $c_a$  são escolhidos para garantir uma maior semelhança das funções de base com as STOs. As funções gaussianas usadas nessa combinação linear são chamadas *primitivas* e geram os conjuntos contraídos  $\phi^{CGF}$ .

A base é denominada mínima quando o orbital atômico é descrito por uma única função. Assim, a fim de melhorar a expressão das funções de base utilizam-se expansões das funções mínimas, surgindo assim as bases Double Zeta (DZ) e Triple Zeta (TZ), que fornecem, respectivamente, o dobro e o triplo de funções mínimas.

Para descrever ligações, estados excitados e interações intermoleculares, é necessário adicionar funções especiais. Sendo estas as funções de polarização e funções difusas. As funções de polarização inserem orbitais com maior momento angular e são usadas principalmente quando se quer descrever ligações químicas. Já as funções difusas são usadas para descrever sistemas iônicos ou interações intermoleculares, uma vez que se trata de uma função que se estende para uma maior distância em relação ao núcleo.

### 3.6.1 Funções de Base de Dunning

As funções de base de Dunning (1989) foram projetadas para serem consistentes com a correlação eletrônica, sendo utilizadas na convergência de cálculos pós-Hartree-Fock. Dunning utilizou GTOs primitivas para derivar vários esquemas de contração, criando assim um novo conjunto de funções de base (JENSEN, 2007). As bases de Dunning são utilizadas para descrever orbitais de valência.

Para átomos dos dois primeiros períodos, têm a forma geral descrita como cc-pVNZ, onde N pode ser substituído por D, T, Q ... etc (double, triple, quadruple... etc). A função de

polarização está incluída nesse conjunto, sendo representada por o prefixo cc-p, que significa polarização consistente com correlação. Já a letra V designa que são funções de base apenas de valência. Quando acrescentadas funções difusas a esse conjunto de funções de base, a forma geral da função recebe o prefixo AUG-.

### 3.7 Método de Perturbação de Segunda Ordem de Möller Plesset

O Método da Perturbação de Möller Plesset de Segunda Ordem (MP2) é um método de aproximação para obter a energia de correlação eletrônica. O método de perturbação de segunda ordem (MP2) é baseado na teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger que sugere dividir o operador Hamiltoniano original em duas partes, sendo uma parte não perturbada, cujos autovalores e autofunções são conhecidos, e uma segunda parte chamada de perturbação. Utilizando autofunções exatas e autovalores do operador simplificado, é possível estimar as autofunções e autovalores do operador mais completo (CRAMER, 2004). No MP2 a função de onda não perturbada é a função HF. Portanto, o operador  $\hat{H}$  de um sistema perturbado pode ser expresso conforme a seguinte equação:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (18)$$

Onde  $\hat{H}^0$  corresponde ao Hamiltoniano não perturbado e  $\hat{H}'$  corresponde ao Hamiltoniano de perturbação. Sendo assim,  $\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$ , onde  $E_n^{(0)}$  é denominada energia do sistema não perturbado e  $\psi_n^{(0)}$  é a função de onda do sistema não perturbado. Na abordagem MP2 o Hamiltoniano  $\hat{H}^0$  equivale à soma dos operadores de Fock monoelétrônicos. Já a perturbação,  $\hat{H}'$ , é equivalente ao Hamiltoniano de correção da repulsão elétron-elétron.

Para relacionar os autovalores e autofunções do sistema perturbado com os autovalores e autofunções conhecidos do sistema não perturbado, podemos imaginar que a perturbação é aplicada gradualmente (LEVINE, 2014). Isso pode ser demonstrado matematicamente pela inserção de um parâmetro dimensional,  $\Lambda$ , equação 19:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \Lambda \hat{H}' \quad (19)$$

Quando o parâmetro  $\Lambda$  é igual à zero tem-se um sistema não perturbado. Logo,  $E_n |_{\Lambda=0} = E_n^{(0)}$ . Assim, para um sistema perturbado, a equação de Schrödinger adquire a seguinte forma:

$$(\hat{H}^0 + \Lambda \hat{H}') \psi_n = E_n \psi_n \quad (20)$$

Expandindo  $E_n$  e  $\psi_n$  em uma série de Taylor de potência  $\Lambda$  alcança-se as seguintes expressões:

$$\begin{aligned}\psi_n &= \psi_n^{(0)} + \Lambda\psi_n^{(1)} + \Lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots + \Lambda^k\psi_n^{(k)} \\ E_n &= E_n^{(0)} + \Lambda E_n^{(1)} + \Lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \Lambda^k E_n^{(k)}\end{aligned}\quad (21)$$

Assim, a correção de energia de primeira ordem,  $E_n^{(1)}$ , é encontrada por meio do cálculo da média da perturbação  $\hat{H}'$  sobre a função de onda não perturbada (LEVINE, 2014), e pode ser representada pela equação 22.

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (22)$$

Uma vez que a energia Hartree-Fock é dada pela equação 23, logo, equivale à soma das energias de correção de ordem zero e de primeira ordem, equação 24.

$$E_{HF} = \langle \psi^{(0)} | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \psi^{(0)} \rangle \quad (23)$$

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (24)$$

Sendo assim, a energia de correlação é considerada a partir da correção de segunda ordem. Conforme Cramer (2004), a partir do teorema de Brillouin sabe-se que integrais envolvendo determinantes de excitações simples são iguais à zero, assim, aplicando-se as regras de Condon-Slater às integrais restantes envolvendo determinantes duplamente excitados obtém-se:

$$\sum_{j>0} \langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle = \sum_i^{occ.} \sum_{j>i}^{occ.} \sum_a^{vir.} \sum_{b>a}^{vir.} [(ij|ab) - (ia|jb)] \quad (25)$$

Dessa maneira, conhecendo a correção de primeira ordem para a função de onda, pode-se determinar a correção de energia de segunda ordem,  $E_n^{(2)}$ , que corresponde a seguinte representação:

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (26)$$

Assim, obtém-se que:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_m^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (27)$$

Sendo assim, em termos de spin-orbital a energia MP2 pode ser escrita de acordo com a equação 28, onde  $\varepsilon$  representa a energia dos orbitais.

$$E^{(2)} = \sum_i^{occ.} \sum_{j>i}^{occ.} \sum_a^{vir.} \sum_{b>a}^{vir.} \frac{[(ij|ab) - (ia|jb)]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (28)$$

Uma vez que esta equação pode ser avaliada de forma eficiente, cálculos MP2 podem ser relativamente rápidos. Entretanto, destaca-se que nesse método a perturbação corresponde à repulsão elétron-elétron completa, que possui uma grande contribuição na energia total (CRAMER, 2004). Diante disso, o MP2 pode não fornecer uma boa estimativa para energia de correlação. Para melhorar a convergência, pode-se, dessa forma, considerar ordens maiores na teoria de perturbação, tais como MP3 ou MP4. Por outro lado, apesar de melhorar a descrição da correlação eletrônica em relação ao MP2, tais cálculos apresentam um maior custo computacional.

### 3.8 Interação de Configuração

O método de interação de configuração (CI) é um dos primeiros e mais simples métodos consistente com a correlação eletrônica, baseando-se no princípio variacional, tal como o método HF. Um cálculo de interação de configuração inicia-se utilizando um conjunto de funções de base  $\chi_i$ , para realizar um cálculo SCF, a fim de encontrar os orbitais ocupados e os desocupados. Os orbitais ocupados são os de menor energia, já os desocupados são também conhecidos como orbitais virtuais. A partir desse conjunto de orbitais são construídas combinações lineares de determinantes, cujas autofunções são adequadas ao spin, tais combinações são denominadas Funções de Configuração de Estado (CSF). Dessa maneira a função de onda pode ser escrita como uma combinação linear de CSF's,  $\sum_i a_i \Phi_i$ . A função de onda CI é dada pela seguinte expansão:

$$\Psi = a_0 \Phi_{HF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \dots = \sum_{i=0} a_i \Phi_i \quad (29)$$

Onde  $\Phi_S$ ,  $\Phi_D$  e  $\Phi_T$  representam, respectivamente, CSF's simples, dupla e triplamente excitadas. Já os coeficientes  $a_i$  são encontrados através do método variacional.

Os determinantes excitados são construídos pelas excitações eletrônicas para níveis maiores de energia. Sendo assim, o número de excitações torna-se um problema conforme o número de elétrons cresce, visto que o número de CSF's geradas cresce significativamente

com o nível de excitação. Um cálculo que inclui todos os possíveis determinantes é conhecido como CI completo. Isso significa que não há truncamento, e portanto, é gerada uma função de onda sem limitações no conjunto de funções de base.

Para uma molécula com  $N$  elétrons e  $M$  funções de base, de número quântico de spin  $S = 0$ , o número de CSF's geradas em um cálculo CI completo é dado pela seguinte expressão:

$$\text{Número de CSF's} = \frac{M!(M+1)!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}+1\right)! \left(M-\frac{N}{2}\right)! \left(M-\frac{N}{2}+1\right)!} \quad (30)$$

No tratamento computacional de um cálculo CI é necessário que o nível de excitação seja truncado para que seja reduzido o número de determinantes excitados. Para o nível de excitação simples (CIS) há uma equivalência entre o método CI e o HF para o estado fundamental. Portanto, espera-se que a correção mais importante da função de onda HF venha de funções de configuração duplamente excitadas (LEVINE, 2014). Aplica-se então o método CISD, que inclui excitações simples e duplas.

Níveis de excitação mais altos podem ser incluídos para melhorar a função de onda CI, tais como excitações triplas e quadruplas (CISDTQ), o que aproxima o método de um CI completo. Porém, de acordo com Jensen (2007), o método CISD possui maior destaque, sendo o único capaz de ser aplicado para uma grande variedade de sistemas. A teoria indica que, após excitações duplas, as excitações quádruplas são as próximas em importância (LEVINE, 2014). Diante desse fato, foi proposto por Davidson (1974) uma fórmula para estimar a contribuição energética ( $\Delta E_Q$ ) devido a excitações quadruplas:

$$\Delta E_Q \approx (1 - a_0^2) E_{CISD} - E_{SCF} \quad (31)$$

Onde  $a_0$  é o coeficiente da função SCF na expansão CI normalizada e  $E_{CISD}$  e  $E_{SCF}$  são respectivamente as energias calculadas pelo método CISD e SCF. A correção de Davidson na energia CISD é usada para corrigir um problema do CISD relacionado à extensividade e consistência no tamanho. O problema da extensividade está associado ao fato de que cálculos CI truncados não são capazes de fornecer a energia eletrônica total que dimensione

adequadamente o número de elétrons do sistema (SIMONS, 1989), sendo assim, a correção de extensividade no tamanho é uma correção matemática da escala de um método, corrigindo a linearidade da recuperação da energia com aumento do número de elétrons. Já a correção de consistência no tamanho está relacionada à consistência de energia de um sistema formado por duas moléculas distanciadas de maneira em que a interação seja nula, dessa forma, a energia do sistema deve ser igual à soma das energias de cada molécula isolada (PERDEW, 1990).

### 3.9 Método do Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF)

O método MCSCF pode ser considerado como uma espécie de CI onde não só os coeficientes dos determinantes são otimizados pelo princípio variacional, mas também os orbitais moleculares usados na construção dos determinantes (JENSEN, 2007). Sendo assim, a otimização MCSCF é interativa assim como um método SCF. A função de onda de um método multiconfiguracional pode ser escrita como:

$$\Psi_{MC} = \sum_I^{CI} c_I \Phi_I \quad (32)$$

Nessa representação,  $\Phi_I$ , indica as CSF's individuais que estão incluídas na construção da função de onda.

De acordo com Cramer (2004), a teoria MCSCF foi desenvolvida para lidar tanto com múltiplas configurações como com possíveis caracteres multi-determinantes de configuração individual. O método MCSCF fornece uma descrição qualitativa correta de estados de referência, em relação a sistemas que não podem ser precisamente descritos pelo método HF, registrando os efeitos da correlação estática.

Em geral, então, um cálculo MCSCF envolve uma especificação de quais MOs podem ser ocupados nas CSF's. Dada tal especificação, encontra-se um ótimo variacional para a forma de cada MO e para o peso de cada CSF na função de onda (CRAMER, 2004). O principal problema do método multiconfiguracional é determinar quais configurações são necessárias para descrever as propriedades do sistema em estudo, uma vez que sem essa delimitação pode haver uma grande demanda computacional.

Uma outra abordagem do método MCSCF, consiste em definir quais os orbitais serão incluídos no cálculo. Essa abordagem é conhecida como Campo Autoconsistente de Espaço

Ativo Completo (CASSCF). No método CASSCF escolhemos um conjunto de orbitais moleculares com o qual construiremos todas as configurações a serem incluídas no espaço de configurações, ao invés de escolhermos um conjunto de configurações como no método MCSCF (BORIN; ARAÚJO, 2015). Logo, no CASSCF, há a divisão dos orbitais em dois espaços distintos: o ativo e o inativo. O espaço inativo é ocupado pelos orbitais duplamente ocupados ou vazios, já o espaço ativo é preenchido por alguns orbitais ocupados mais altos (HOMO) e orbitais desocupados mais baixos (LUMO). Ambos os espaços, ativos e inativos são otimizados, no entanto, apenas os orbitais ativos passam por um cálculo CI completo ou *full CI*.

Para estudos de estados excitados, principalmente aqueles que envolvem ionização, é imprescindível que ocorra inclusão de orbitais especiais, além dos orbitais de valência, no espaço ativo. Tais orbitais são conhecidos como orbitais de Rydberg. A principal característica desse tipo de orbital é seu caráter atômico. Os estados de Rydberg são formados quando um dos orbitais atômicos excitados envolvidos na ligação possui um número quântico principal que é maior que o número quântico principal do orbital atômico convencional (JOCHIM *et al.*, 2017).

### 3.10 Método CI Multireferência

O método multireferência (MR) consiste na combinação dos métodos CI e MCSCF. O cálculo de interação de configuração tem como referência a função de onda HF, isso significa, que apenas CSF's de excitação simples são consideradas. Diante disso, o Método CI Multireferência (MRCI), melhora o resultado do CI, incluindo as excitações de todos os determinantes incluídos no cálculo MCSCF.

A função de onda referência do método MRCI surge do cálculo MCSCF, sendo uma combinação linear de várias funções de configuração, com orbitais otimizados. Através da função de onda MCSCF, realizam-se as excitações de orbitais ocupados para orbitais virtuais, gerando novas CSF's. Conforme Lischka *et al.*, (2000), um cálculo MR parte de um cálculo MCSCF que descreve a correlação não dinâmica incluindo as configurações eletrônicas quase-degeneradas na função de onda MCSCF. Geralmente, um cálculo MRCI com muitas configurações gera uma função de onda bastante precisa, no entanto, o custo computacional é muito extenso. Sendo assim, devido ao número extenso de configurações, utiliza-se com mais frequência as abordagens MRCI de excitações simples e duplas (MR-CISD).

Tipicamente, o MRCI é um método importante para o estudo de superfícies de energia potencial, onde mudanças significativas na ligação (e, portanto, energia de

correlação) estão ocorrendo (CRAMER, 2004). Sendo assim, caracterizado como um método capaz de prever acuradamente a energia de correlação (dinâmica e estática).

### 3.11 A Fotoquímica no estudo de moléculas

A fotoquímica trata-se do estudo de átomos e moléculas eletronicamente excitados através da absorção de luz, cujos comprimentos de onda estão localizados nos espectros visível e ultravioleta. Essas transições envolvem excitações de elétrons que ocupam orbitais moleculares de mais baixa energia para orbitais moleculares desocupados de energia mais alta (ANDRÉS e PEREZ, 2012). Logo, a absorção de luz permite com que as moléculas sejam elevadas de níveis de menor energia para níveis de maior energia. Portanto, os estados excitados de uma molécula localizam-se acima do estado fundamental de energia  $E_0$ . As diferenças de energia entre os estados excitados de uma molécula e o estado fundamental da mesma são definidas como energias de excitação vertical, o espectro de absorção de uma molécula é caracterizado por essas energias. Sendo assim, a fotoquímica concentra-se no estudo de estados excitados. Para Neumann e Quina (2002), a fotoquímica engloba também o estudo dos processos de criação e desativação dos estados excitados, bem como os mecanismos de transferência de energia de excitação e as transformações sofridas pelo estado excitado, que resultam na formação de novas espécies químicas.

#### 3.11.1 Intensidade das transições eletrônicas

A força do oscilador ( $f$ ) é uma propriedade relacionada a intensidade de uma transição eletrônica. Logo, trata-se de uma quantidade adimensional que representa a razão do coeficiente de absorção integrado observado em relação aquele calculado classicamente para um único elétron em poço de potencial harmônico tridimensional (KLESSINGER e MICHL, 1995). Para uma transição totalmente permitida o valor da força do oscilador é máximo e igual a uma unidade. Sendo assim, a força do oscilador de uma linha de emissão/absorção é medida como uma probabilidade de transição entre o estado fundamental e o estado excitado envolvido (ROBINSON, 1996).

#### 3.11.2 A natureza dos estados excitados

A natureza de um estado excitado pode ser definida pela sua configuração eletrônica. De uma maneira geral, esses estados podem ser classificados como estados de valência ou estados de Rydberg. Os estados de valência são caracterizados por transições de orbitais ocupados do estado fundamental para orbitais desocupados de valência. Já para os estados de Rydberg, a transição ocorre para um orbital desocupado do tipo Rydberg.

Conforme Mulliken (1976), para estados de Rydberg, um elétron é excitado para um orbital atômico relativamente grande. Isto é, caracterizam-se pela excitação de um elétron em um orbital molecular ocupado para um orbital puramente atômico. Sendo assim, orbitais de Rydberg são essencialmente difusos. Essa natureza difusa faz com que um elétron presente em um orbital desse tipo sinta a molécula como um cátion. Ademais, estados de Rydberg podem ser entendidos da mesma forma que estados excitados do átomo de hidrogênio na antiga teoria de Bohr (HERZBERG, 1987), isto é, possuem níveis de energia semelhantes aos de um átomo hidrogenóide.

Contudo, nem sempre há uma distinção nítida entre estados de valência e Rydberg, uma vez que, essa distinção em moléculas poliatômicas é mais qualitativa (REISLER e KRYLOV, 2009). Dessa forma, quando esses estados se encontram em regiões muito próximas podem surgir estados com mistura valência-Rydberg.

Diante disso, os estados de valência e Rydberg podem ser caracterizados pela sua extensão espacial através da quantificação dos valores esperados de  $r^2$  ( $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ) (SILVA, V. C. M, 2017). Assim, os valores de  $r^2$  para estados de valência são muito próximos do valor do estado fundamental.

#### 4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

O quadro 1 especifica as principais etapas realizadas nesse trabalho para cada nível de cálculo. Ressalta-se que todos os cálculos, em exceção a caracterização do estado iônico, foram realizados para a molécula de clorometano isolada e posteriormente para o complexo formado pelo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ . Tais etapas estão detalhadas nos próximos subcapítulos referentes a essa seção.

Quadro 1 - Procedimentos computacionais realizados neste estudo.

Cálculos exploratórios	Caracterização da estrutura de mínimo e energia de ligação entre os monômeros.
	Determinação da configuração eletrônica do estado fundamental.
	Caracterização da natureza dos orbitais de valência.
MCSCF (CASSCF)	Divisão dos orbitais e determinação do espaço ativo (orbitais de valência e Rydberg).
	Definição de estados e configurações.
	Determinação de energias de excitação vertical.
MR-CISD	Etapas do MCSCF
	Caracterização de estrutura de mínimo (Otimização e frequências).
	Caracterização do estado iônico (Otimização e frequências).

### 4.1 Molécula de CH<sub>3</sub>Cl

Considerando o objetivo e a justificativa deste trabalho, fez-se necessário o estudo inicial da molécula de clorometano isolada. Sendo assim, foram realizados cálculos de otimização e frequência a fim de obter uma geometria otimizada para a molécula. Uma vez que foram utilizados resultados teóricos, realizaram-se, posteriormente, cálculos de estrutura eletrônica para a geometria encontrada, com a finalidade de comparar tais resultados aos resultados já existentes para a geometria experimental da molécula (MEDEIROS *et al.*, 2016).

Inicialmente realizou-se um cálculo exploratório de otimização e frequência utilizando-se o método de Teoria de Perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2). A base escolhida para o cálculo foi a base de Dunning, aug-cc-pvdz (C, Cl, H). O programa utilizado neste procedimento foi o programa Gaussian 09. A geometria de mínimo alcançada forneceu uma simetria C<sub>3v</sub>. A configuração eletrônica obtida para o estado fundamental corresponde a (core) (5a<sub>1</sub>)<sup>2</sup> (6a<sub>1</sub>)<sup>2</sup> (1e)<sup>4</sup> (7a<sub>1</sub>)<sup>2</sup> (2e)<sup>4</sup> (8a<sub>1</sub>)<sup>0</sup>. Sendo 7a<sub>1</sub> e 8a<sub>1</sub> correspondentes aos orbitais  $\sigma_{C-Cl}$  e  $\sigma^*_{C-Cl}$ , já 2e corresponde aos orbitais degenerados não ligantes do cloro n<sub>e</sub>(x,y).

Posteriormente, realizou-se uma nova otimização a nível MR-CISD, usando a base aug-cc-pVDZ, em uma simetria C<sub>s</sub>. Esse cálculo foi realizado considerando o espaço ativo formado apenas pelos orbitais de valência, caracterizando assim um CAS (6,4). Os orbitais incluídos nesse espaço são os orbitais  $\sigma_{C-Cl}$  (9a') e  $\sigma^*_{C-Cl}$  (11a'), e os orbitais não ligantes do cloro de simetrias a' e a'' aqui definidos como n<sub>1</sub> (10a') e n<sub>2</sub> (3a''). Na tabela 1 encontra-se a divisão dos orbitais para este cálculo.

Tabela 1 - Esquema de orbitais da molécula de CH<sub>3</sub>Cl para o cálculo CASSCF e otimização MR-CISD.

Método	Orbitais	a'	a''
MCSCF (CASSCF)	DOOC	8	2
	CAS	3	1
MRCI-SD	FC	5	1
	DOOC	3	1
	CAS	3	1
	INT	6	2

Conforme a tabela 1, a nível MR-CISD, os orbitais são divididos em duplamente ocupados (DOOC), orbitais mais internos, *FRONZEN CORE* (FC), orbitais de valência do espaço ativo (CAS) e orbitais internos (INT), que correspondem à soma dos orbitais duplamente ocupados e CAS.

O cálculo dos estados eletrônicos, portanto, foi realizado em uma simetria  $C_s$ , correspondente ao eixo yz. Foram estudados ao todo quinze estados singleto sendo nove estados  $A'$  e seis estados  $A''$ . Sendo assim fez-se necessário realizar uma correspondência entre os estados duplamente degenerados e os pares corretos de estados de simetria  $C_s$  por meio de um cálculo de média.

Os cálculos eletrônicos consistiram em *single-points* a nível MCSCF, utilizando a abordagem do Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo (CASSCF), e a nível MR-CISD. As bases usadas em ambos os níveis de cálculo foram aug-cc-pVDZ (Cl, H) e d-aug-cc-pVDZ (C). A escolha dessas bases foi baseada em um estudo anterior desenvolvido por Medeiros *et al.* (2016) para a molécula de clorometano.

Portanto, definiu-se um conjunto de orbitais para ocupar o espaço ativo. A escolha do espaço ativo baseou-se em resultados do trabalho de Medeiros *et al.* (2016). Logo, o esquema de orbitais foi organizado de acordo com a tabela 2.

Tabela 2 - Esquema de orbitais da molécula de  $CH_3Cl$  para o cálculo CASSCF e MR-CISD.

Método	Orbitais	$a'$	$a''$
MCSCF (CASSCF)	DOOC	8	2
	CAS	3	1
	AUX	3	1
MRCI-SD	FC	5	1
	DOOC	3	1
	CAS	3	1
	AUX	3	1
	INT	9	3

Para este cálculo, de acordo com o que é mostrado na tabela 2, além dos orbitais de valência, foram incluídos no espaço ativo orbitais de Rydberg como orbitais auxiliares (AUX). Consequentemente, os orbitais internos (INT) passam a corresponder à soma dos orbitais duplamente ocupados (DOOC) com os orbitais do espaço ativo de valência (CAS) e de Rydberg (AUX).

O espaço ativo possui seis elétrons e quatro orbitais, sendo estes os orbitais de valência  $\sigma(\text{C-Cl})$ ,  $n_1(\text{Cl})$ ,  $n_2(\text{Cl})$  e  $\sigma^*(\text{C-Cl})$ . Entre estes apenas o orbital  $n_2(\text{Cl})$  possui simetria  $a''$ . Na escolha de orbitais auxiliares também foram considerados dados do mesmo trabalho referência, seguindo assim a mesma escolha para os orbitais de Rydberg. Faz-se importante ressaltar que os orbitais auxiliares escolhidos estão localizados no átomo de carbono, sendo estes os orbitais  $3s$  ( $12a'$ ),  $3p_1$  ( $13a'$ ),  $3p_\sigma$  ( $14a'$ ), e  $3p_2$  ( $4a''$ ).

Foram permitidas excitações simples CAS  $\rightarrow$  AUX. Para o cálculo incluindo correlação eletrônica dinâmica (MR-CISD) do cloreto de metila, os orbitais das camadas internas K e L do cloro e K do carbono permaneceram congelados. Além disso, foram consideradas também correções de tamanho e extensividade, sendo utilizado o método de correção de Davidson (MR-CISD + Q).

Para realização destes cálculos foi escolhido o programa COLUMBUS. Foi selecionado o conjunto de funções base do tipo d-aug-cc-pVDZ para o carbono e aug-cc-pVDZ para os átomos de cloro e hidrogênio.

## 4.2 Complexo $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$

Para o complexo formado pela interação entre a molécula de clorometano e a molécula de água, realizou-se, inicialmente cálculos exploratórios de otimização a fim de obter estruturas de mínimo e suas configurações eletrônicas. Para tal procedimento utilizou-se o método de Teoria de Perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2), com correção BSSE (Do inglês BASIS SET SUPERPOSITION ERROR) para os fragmentos de clorometano e água presentes no complexo. A base utilizada foi a aug-cc-pVDZ (C, Cl, O, H). Em seguida foram também executados cálculos de frequências no mesmo nível de cálculo para as estruturas de mínimo obtidas, a fim de garantir a ausência de modos imaginários. Essa etapa foi realizada no programa Gaussian 09 e foram usados os critérios padrão de convergência.

Obeve-se duas estruturas de mínimo uma de simetria  $C_s$  e outra de simetria  $C_1$ , que foram comparadas com estruturas anteriormente apresentadas por Dozova *et al.*, (2005). A mais estável foi selecionada para ser estudada por meio de cálculo de estrutura eletrônica. Adicionalmente, efetuou-se um cálculo de otimização de geometria usando um método

multireferência (MR-CISD) com base aug-cc-pVDZ (C, Cl, O, H). A estrutura de mínimo encontrada foi submetida a um cálculo de energia (*single point*).

A configuração eletrônica da estrutura mais estável do complexo corresponde a (core)  $(7a')^2 (8a')^2 (9a')^2 (10a')^2 (2a'')^2 (11a')^2 (12a')^2 (13a')^2 (3a'')^2 (14a')^2 (4a'')^2 (15a')^0$ , onde  $13a'$  e  $15a'$ , correspondem, respectivamente aos orbitais ligante ( $\sigma$ ) e antiligante ( $\sigma^*$ ) da ligação C-Cl. Já os orbitais  $12a'$ ,  $14a'$ ,  $3a''$  e  $4a''$  correspondem aos orbitais não ligantes. Os orbitais  $12a'$  e  $3a''$  tem características do tipo não ligantes do oxigênio de simetrias distintas, sendo aqui chamados de  $n_{1(O)}$  e  $n_{2(O)}$ . Ademais,  $14a'$  e  $4a''$  são orbitais não ligantes do cloro de simetrias  $a'$  e  $a''$ ,  $3p_x$  e  $3p_y$ , aqui designados como  $n_{1(Cl)}$  e  $n_{2(Cl)}$ .

Para a otimização a nível MR-CISD foi considerado um espaço ativo formado pelos orbitais de valência  $\sigma_{C-Cl}$ ,  $\sigma^*_{C-Cl}$ , e os orbitais  $n_{1(Cl)}$  e  $n_{2(Cl)}$ . Nesse cálculo os orbitais do oxigênio permaneceram fora do espaço ativo, sendo assim optou-se por um CAS (6,4). A estrutura de divisão dos orbitais está apresentada na tabela 3.

Tabela 3 - Esquema de orbitais da molécula de  $CH_3Cl:H_2O$  para o cálculo CASSCF e otimização MR-CISD.

Método	Orbitais	$a'$	$a''$
MCSCF (CASSCF)	DOOC	12	3
	CAS	3	1
MR-CISD	FC	6	1
	DOOC	6	2
	CAS	3	1
	INT	9	3

Os cálculos eletrônicos foram efetuados através dos métodos MCSCF (CASSCF) e MR-CISD. O espaço ativo (CAS) foi construído com 6 orbitais. Dentre esses estão os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$ , que se localizam sobre o eixo de ligação C-Cl, correspondente ao eixo z. A formação de tais orbitais moleculares envolve os orbitais  $2p_z$  do carbono e  $3p_z$  do cloro. Além desses, também estão incluídos os orbitais não ligantes do cloro e do oxigênio. No espaço auxiliar

foram incluídos os orbitais de Rydberg do átomo de carbono,  $3s$ ,  $3p_{\sigma}$ , que coincide com o eixo de ligação,  $3p_1$  e  $3p_2$ . Essa escolha baseou-se nos resultados de Rogers *et al.*, (2010) e Medeiros *et al.*, (2016). A tabela 4 ilustra a divisão dos orbitais do complexo.

Tabela 4 - Esquema de orbitais da molécula de  $CH_3Cl:H_2O$  para o cálculo single-point CASSCF e MR-CISD.

Método	Orbitais	a'	a''
MCSCF (CASSCF)	DOOC	11	2
	CAS	4	2
	AUX	3	1
MRCI-SD	FC	6	1
	DOOC	5	1
	CAS	4	2
	AUX	3	1
	INT	12	4

Portanto, os orbitais de simetria  $a'$ ,  $n_{1(O)}$ ,  $\sigma(C-Cl)$ ,  $n_{1(Cl)}$  e  $\sigma^*(C-Cl)$ , e de simetria  $a''$ ,  $n_{2(O)}$  e  $n_{2(Cl)}$ , fazem parte do espaço ativo do complexo, formando assim um CAS (10,6) de dez elétrons e seis orbitais. Os orbitais de Rydberg, presentes no espaço auxiliar, são os orbitais do carbono de simetria  $a'$ ,  $3s$ ,  $3p_1$ ,  $3p_{\sigma}$ , e de simetria  $a''$ ,  $3p_2$ .

Sendo assim, foram avaliados, ao todo, vinte e três estados, sendo, entre estes, treze estados  $A'$  e dez estados  $A''$ . Nessa análise, foram caracterizadas as energias de excitação verticais, além das naturezas configuracionais de cada estado. Assim como também, as propriedades de força do oscilador ( $f$ ) e  $\langle r^2 \rangle = x^2 + y^2 + z^2$ . O valor de  $\langle r^2 \rangle$  está associado à extensão espacial de um estado, permitindo, assim, uma distinção entre estados de Valência e Rydberg. Dessa forma, determina-se que para estados de Valência este valor é próximo do estado fundamental.

Na construção das funções de configuração de estado (CSFs) permitiram-se excitações simples CAS  $\rightarrow$  AUX. Para o cálculo incluindo correlação eletrônica dinâmica (MR-

CISD) do complexo, os orbitais das camadas internas K do oxigênio, K e L do cloro e K do carbono permaneceram congelados. Além disso, foram consideradas também correções de tamanho e extensividade, sendo utilizado o método de correção de Davidson (MR-CISD + Q).

Para realização dos cálculos foi utilizado o programa COLUMBUS (LISCHKA *et al.*, 2012). Foi selecionado o conjunto de funções base d-aug-cc-pVDZ para o carbono e aug-cc-pVDZ para os átomos de cloro, hidrogênio e oxigênio. A definição das bases usadas nesse cálculo baseou-se na escolha de bases para a molécula de clorometano isolada, ademais, foram efetuados cálculos testes para o complexo com uma base maior (aug-cc-pVTZ) cujos resultados demonstraram que não há uma melhora significativa na descrição dos estados excitados ao utilizar-se tal base de maior custo computacional. Optando-se, portanto, pela bases aug-cc-pVDZ e d-aug-cc-pVDZ.

### 4.3 Caracterização do estado iônico

Para obter a estrutura de mínimo do par iônico  $[\text{CH}_3^+(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-]$  foi realizado uma otimização a nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ (C,H,O,Cl). Os orbitais selecionados para o CAS (6,4) foram os orbitais não ligantes do cloro,  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_{\sigma}(\text{Cl})$ , e o orbital não ligante desocupado do carbono,  $n_{\sigma}(\text{C})$ . Ressalta-se que os orbitais  $n_{\sigma}$  do carbono e do cloro provêm dos orbitais moleculares  $\sigma_{\text{C-Cl}}$  e  $\sigma^*_{\text{C-Cl}}$ . Esse cálculo foi executado em uma simetria  $C_1$ , a divisão dos orbitais está de acordo com a tabela 5.

Tabela 5 – Esquema de orbitais para o cálculo CASSCF e MRCI-SD de otimização do par iônico

Método	Orbitais	a
MCSCF (CASSCF)	DOOC	15
	CAS	4
	AUX	1
MR-CISD	FC	7
	DOOC	8
	CAS	4
	INT	12

Após, realizou-se um cálculo *single-point* nessa estrutura para caracterizar a energia do estado iônico. O cálculo foi realizado a nível MR-CISD com bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (H, O, Cl). Aqui foi incluído um orbital de Rydberg do carbono (3s) e o CAS (6,4) foi mantido. A divisão dos orbitais para esse cálculo está descrita na tabela 6.

Tabela 6 – Esquema de orbitais para cálculo *single point* do par iônico.

Método	Orbitais	a
MCSCF (CASSCF)	DOOC	15
	CAS	4
	AUX	1
MR-CISD	FC	7
	DOOC	8
	CAS	4
	AUX	1
	INT	12

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do estudo desenvolvido.

### 5.1 Estrutura de mínimo da molécula de CH<sub>3</sub>Cl

Os parâmetros geométricos para a molécula do CH<sub>3</sub>Cl obtidos com o método MR-CISD na base aug-cc-pVDZ, bem como os resultados experimentais (JENSEN; BRODERSEN, 1981) são mostrados na tabela 7. O estudo experimental referência utilizou o método de espectroscopia de micro-ondas para determinar a estrutura geométrica do clorometano. Através da análise dos resultados, pode-se concluir que há uma boa concordância com os parâmetros experimentais visto que o valor da raiz quadrada do erro médio para os comprimentos de ligação fica em torno de 0,017 Å. O ângulo de ligação também apresenta uma boa concordância com o valor experimental.

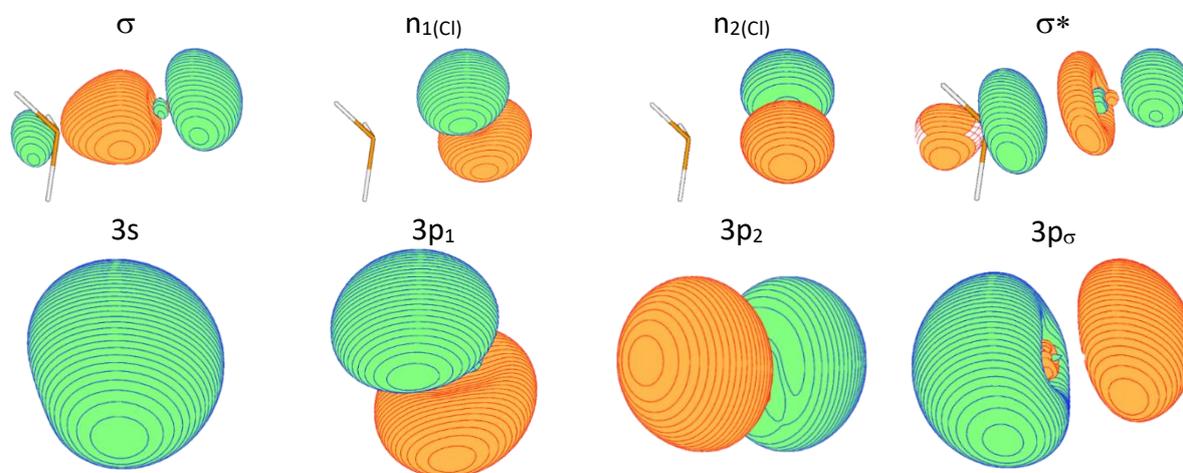
*Tabela 7- Comparação de parâmetros geométricos da estrutura otimizada e estrutura experimental do CH<sub>3</sub>Cl.*

Parâmetros geométricos	MR-CISD (aug-cc-PVDZ)	Experimental (JENSEN; BRODERSEN, 1981)
R C-H	1,093 Å	1,0854 Å
R C-Cl	1,828 Å	1,7760 Å
> HCH	111,10 °	110,35 °

### 5.2 Energias de excitação vertical da molécula de CH<sub>3</sub>Cl

Para efeito comparativo, foram estudados os estados da molécula de clorometano isolada a partir de uma geometria otimizada a nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ(Cl,H) e d- aug-cc-pVDZ(C). Os orbitais utilizados no espaço ativo desse cálculo foram caracterizados a nível MCSCF/ aug-cc-pVDZ(Cl,H) e d- aug-cc-pVDZ(C) e suas formas encontram-se na figura 2.

Figura 2 - Orbitais de valência e Rydberg utilizados no espaço ativo para a molécula de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .



Os resultados foram comparados aos resultados de Medeiros *et al.*, (2016), cujo estudo foi realizado com a geometria experimental, a fim de realizar uma validação dos mesmos. Neste ponto, destaca-se que os cálculos foram realizados na simetria  $C_s$  e, posteriormente, foi feita a correspondência da simetria dos estados para o grupo pontual  $C_{3v}$ . As energias de excitação vertical a nível MR-CISD e MR-CISD+Q (correção de Davidson) e seus principais pesos configuracionais dos estados de ambas as estruturas estão localizados na tabela 8. Em ambos os estudos utilizou-se as bases d-aug-cc-pVDZ (C) e aug-cc-pVDZ (Cl, H) para descrever os estados excitados da molécula. A principal diferença entre as abordagens é a inclusão dos orbitais  $\sigma_{\text{CH}}$  no espaço ativo no caso do estudo referência, nesse caso foi avaliado um estado a mais, sendo assim, comparou-se aqui apenas os estados correspondentes.

Tabela 8 – Comparação entre energias de excitação vertical ( $\Delta E$ ) dos estados singletos da molécula de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  obtidas a partir da geometria experimental (MEDEIROS et al., 2016) e geometria otimizada.

Estado	Geometria experimental			Geometria otimizada		
	$\Delta E$		Configuração	$\Delta E$		Configuração
	MRCI-SD	MRCI-SD +Q		MRCI-SD	MRCI-SD +Q	
1A <sub>1</sub>	-	-	0,86 gs	-	-	0,86 gs
1E	7,53	7,56	0,54 n <sub>e</sub> $\sigma^*$ + 0,24 n <sub>e</sub> 3s	7,17	7,12	0,53 n <sub>e</sub> $\sigma^*$ + 0,27 n <sub>e</sub> 3p $\sigma$
2E	7,75	7,84	0,46 n <sub>e</sub> 3s + 0,36 n <sub>e</sub> $\sigma^*$	7,63	7,77	0,80 n <sub>e</sub> 3s
2A <sub>1</sub>	8,64	8,84	0,86 n <sub>e</sub> 3p <sub>e</sub>	8,62	8,82	0,88 n <sub>e</sub> 3p <sub>e</sub>
3E	8,65	8,85	0,88 n <sub>e</sub> 3p <sub>e</sub>	8,62	8,82	0,89 n <sub>e</sub> 3p <sub>e</sub>
1A <sub>2</sub>	8,70	8,90	0,88 n <sub>e</sub> 3p <sub>e</sub>	8,66	8,85	0,89 n <sub>e</sub> 3p <sub>e</sub>
4E	9,33	9,32	0,44 n <sub>e</sub> 3p $\sigma$ + 0,27 n <sub>e</sub> $\sigma^*$ + 0,17 n <sub>e</sub> 3s	9,06	9,27	0,67 n <sub>e</sub> 3p $\sigma$ + 0,27 n <sub>e</sub> $\sigma^*$
3A <sub>1</sub>	10,91	10,99	0,81 $\sigma$ 3s	10,59	10,86	0,70 $\sigma$ 3s + 0,15 $\sigma$ 3p $\sigma$
4A <sub>1</sub>	11,42	11,42	0,71 $\sigma$ 3p $\sigma$ + 0,15 $\sigma\sigma^*$	11,07	11,28	0,53 $\sigma$ 3p $\sigma$ + 0,18 $\sigma$ 3s + 0,15 $\sigma\sigma^*$
5E	11,87	12,01	0,86 $\sigma$ 3p <sub>e</sub>	11,58	11,90	0,89 $\sigma$ 3p <sub>e</sub>

Através da análise das energias de excitação vertical ( $\Delta E$ ), constatou-se que, de modo geral, as energias para estrutura otimizada são menores do que as correspondentes na geometria experimental, porém esse desvio é pouco significativo, uma vez que a raiz do erro quadrático médio em relação ao método MR-CISD está em torno de 0,24 eV, já para o MR-CISD+Q esse valor é de 0,18 eV. Isso sugere uma boa aproximação entre os resultados. Entretanto, destaca-se que para o primeiro estado excitado essa diferença é um pouco maior, alcançando 0,36 eV, o que indica um efeito considerável da geometria nesse estado. Os resultados para geometria experimental, a nível MR-CISD se encontram no intervalo de 7,53 eV a 11,87 eV, e com as correções de Davidson, essa variação é de 7,56 eV a 12,01 eV. Já para o caso do estudo da molécula a partir da geometria otimizada, essa variação para os níveis MR-CISD e MR-CISD+Q são respectivamente de 7,17 à 11,58 eV e 7,12 à 11,9 eV.

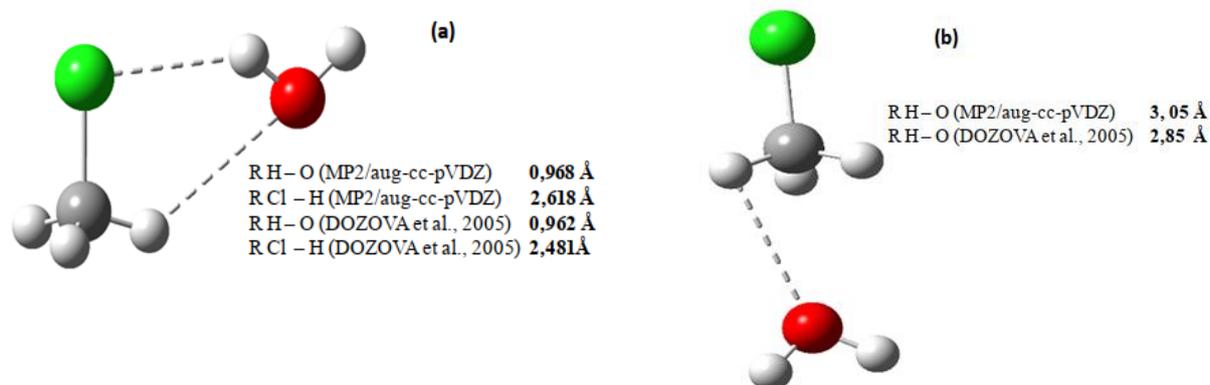
As principais diferenças entre os resultados estão na natureza de alguns estados avaliados. No estado duplamente degenerado 1E do  $\text{CH}_3\text{Cl}$  experimental, há uma mistura de configurações  $n_e\sigma^*$  e  $n_e3s$ , uma vez que aqui considerou-se apenas configurações com pesos acima de 0,10. Já para o mesmo estado da estrutura otimizada não há contribuição  $n_e3s$ , mas sim da configuração  $n_e3p_\sigma$ . Já no estado 2E a diferença entre as duas estruturas consiste na ausência da contribuição da configuração  $n\sigma^*$  no  $\text{CH}_3\text{Cl}$  otimizado. Algo semelhante ocorre no estado 4E, uma vez que para a estrutura otimizada não é identificada contribuição significativa  $n_e3s$ . Para os estado  $4A_1$  ocorre o contrário, uma configuração que contribui de maneira significativa ( $\sigma 3s$ ) para o caso da estrutura otimizada não aparece de forma relevante na geometria experimental. Apesar disso, ao comparar-se os resultados de forma geral, percebe-se que as principais configurações são mantidas em todos os estados, e na maioria desses com pesos relativamente próximos.

### 5.3 Estruturas do complexo de $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ .

Inicialmente, caracterizou-se duas estruturas de mínimo para o complexo formado por clorometano e água através do método MP2 na base aug-cc-pVDZ, figura 3, onde (a) corresponde à estrutura mais estável e (b) à menos estável. Sendo assim, através desse cálculo definiu-se a energia de ligação de tais estruturas, e, portanto, a ordem de estabilidade das mesmas. A estrutura de mínimo (a), de simetria  $C_s$ , apresenta energia de ligação entre os monômeros no valor de 13,55 kJ/mol. Já a estrutura (b), de simetria  $C_1$ , possui uma energia de ligação entre os monômeros correspondente a 6,99 kJ/mol, o que indica que a estrutura (b) é menos estável que a estrutura (a). A maior estabilidade da estrutura (a) se deve à presença de duas ligações de hidrogênio, sendo uma entre o oxigênio e um hidrogênio do clorometano e outra entre um dos hidrogênios da água e o cloro. Esses resultados foram confrontados com os resultados já existentes na literatura, apresentados

por Dozova *et al.*, (2005) para o mesmo complexo, sendo assim, observa-se uma boa concordância entre eles.

Figura 3 – Estruturas de mínimo encontradas para o complexo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ .



A comparação entre os parâmetros geométricos da estrutura (b) e estrutura (a) obtidos neste trabalho utilizando MP2/aug-cc-pVDZ em relação aos resultados presentes na literatura apresentados por Dozova *et al.* (2005) está presente, respectivamente, nas tabelas 9 e 10. Foram comparados os comprimentos de ligação (R) e os ângulos de ligação entre os átomos (>). Aqui é usada a simbologia H' para identificar o hidrogênio da molécula de água que interage com o cloro.

Após determinar as energias de ligação das estruturas caracterizadas, realizou-se outros cálculos de otimização sobre a estrutura mais estável do complexo utilizando os métodos MR-CISD com base aug-cc-pVDZ e MP2 com base aug-cc-pVTZ, a fim de melhorar a descrição da geometria do complexo, bem como para avaliar a influência dessas geometrias na caracterização dos estados eletronicamente excitados aqui estudados. Dessa forma, os parâmetros geométricos alcançados nesses cálculos encontram-se na tabela 10, onde também podem ser comparados com aqueles determinados por Dozova *et al.* (2005).

Tabela 9-Parâmetros geométricos do complexo CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O (b) obtidos no presente estudo contrapostos a resultados da literatura.

Parâmetros geométricos	MP2/aug-cc-pVDZ	MP2/6-311++G(2d,2p) (Dozova <i>et al.</i> ,2005)
R C-H	1,094 Å	1,079 Å
R C-Cl	1,801 Å	1,797 Å
R O-H	0,966 Å	0,959 Å
R O-H (CH <sub>3</sub> Cl)	3,05 Å	2,85 Å
> HOH	108,3°	108,8°
> ClCH	103,67°	104,2°

Tabela 10 - Parâmetros geométricos do complexo CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O (a) obtidos no presente estudo contrapostos a resultados da literatura.

Parâmetros geométricos	MP2/aug-cc-pVDZ	MR-CISD/aug-cc-pVDZ	MP2/aug-cc-pVTZ	MP2/6-311++G(2d,2p) (DOZOVA <i>et al.</i> ,2005)
R C-H	1,096 Å	1,089 Å	1,084 Å	1,081 Å
R C-Cl	1,804 Å	1,819 Å	1,787 Å	1,800 Å
R O-H'	0,968 Å	0,958 Å	0,965 Å	0,962 Å
R O-H (CH <sub>3</sub> Cl)	2,487 Å	2,488 Å	2,451 Å	2,489 Å
R Cl-H'	2,618 Å	2,573 Å	2,517 Å	2,481 Å
> HOH	104,35 °	105,15 °	104,61 °	104,7 °
> ClH'O	135,01 °	140,12 °	138,37 °	142,1 °
> H(CH <sub>3</sub> Cl)OH'	78,12 °	74,48 °	75,95 °	73,2 °

Analisando os parâmetros geométricos da estrutura (b), apresentados na tabela 9, nota-se que há semelhança com os valores apresentados por Dozova *et al.*, (2005) para tal estrutura. Os desvios entre estes parâmetros estão expressos por uma RMSE no valor de aproximadamente 0,10 Å. A principal diferença entre os resultados encontrados nesse trabalho e os resultados de Dozova *et al.*, (2005) é na distância entre os átomos de oxigênio da água e hidrogênio do cloreto de metila, exibindo um desvio de cerca de 0,20 Å.

Já em relação aos parâmetros geométricos da estrutura (a) caracterizados por meio do método MP2 com base aug-cc-pVDZ, verifica-se que os resultados concordam bem com os valores da literatura, uma vez que a raiz quadrada do erro médio (RMSE) em relação à distância entre os átomos apresentou um valor de 0,062 Å. Entretanto, há algumas discordâncias em certos parâmetros, sobretudo na distância entre os átomos de cloro e hidrogênio da molécula de água. O desvio em relação a esse parâmetro é de 0,137 Å. Outra diferença que merece destaque está no ângulo de ligação entre os átomos de cloro, hidrogênio (H<sub>2</sub>O) e oxigênio, visto que esse parâmetro subestimou em aproximadamente 7° o resultado obtido por Dozova *et al.*, (2005). Por outro lado, ao aumentar-se o tamanho da base para aug-cc-pVTZ, mantendo o mesmo método, alcançam-se parâmetros relativamente mais próximos dos apresentados por Dozova *et al.*, (2005), sobretudo, observa-se que a descrição dos ângulos das ligações presentes no complexo aproxima-se dos valores utilizados como referência, apresentando uma RMSE no valor de 2,68 °.

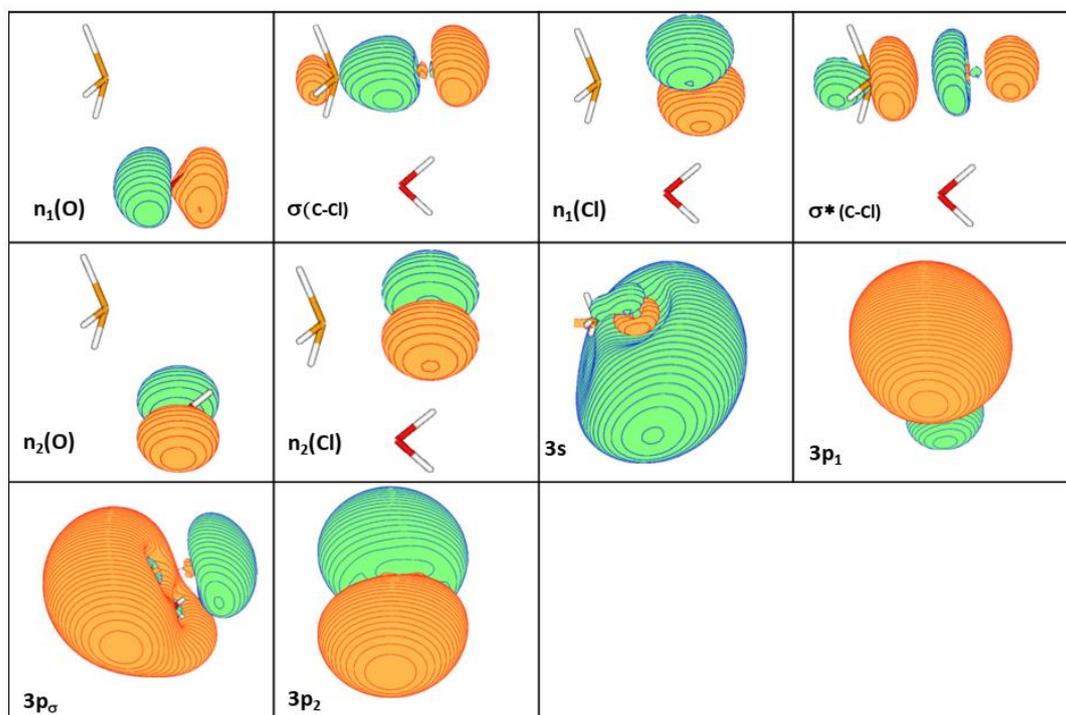
Adicionalmente, comparando os resultados alcançados através do cálculo MR-CISD com os resultados da literatura, constata-se que os valores encontrados nesse estudo através método multireferência estão bem próximos dos apresentados por Dozova *et al.*, (2005). Essa proximidade é expressa pelo valor da RMSE para a distância entre os átomos, sendo esta no valor de 0,042 Å. Já para os ângulos esse valor é de 1,17 °, logo, nota-se que o método MR-CISD, em relação aos outros métodos usados nesse trabalho, permitiu alcançar menores desvios em relação aos ângulos de ligação quando comparado aos resultados de Dozova *et al.* (2005).

Posteriormente, para caracterizar os modos vibracionais da estrutura (a) obtida a nível MR-CISD, foi realizado um cálculo de frequência a mesmo nível de teoria sobre essa geometria. Sendo assim, foram determinados dezoito modos vibracionais, que estão aqui apresentados com unidade de número de onda (cm<sup>-1</sup>), sendo estes: 23,14; 103,58; 114,51; 121,09; 265,12; 310,07; 827,63; 1028,65; 1042,29; 1398,80; 1507,24; 1511,44; 1690,55; 3172,22; 3283,39; 3292,69; 3937,20; 4057,20.

#### 5.4 Energias de excitação verticais do complexo $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$

Nessa abordagem, foram incluídos os orbitais não ligantes do oxigênio no espaço ativo do complexo. As formas dos orbitais incluídos no espaço ativo desse cálculo estão representadas na figura 3.

Figura 4 - Orbitais de valência e Rydberg utilizados no espaço ativo para o complexo de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ .



Sendo assim, estudou-se vinte e três estados singleto, sendo treze de simetria  $A'$  e dez de simetria  $A''$ . O estado  $1A'$  é o estado fundamental da molécula. A geometria usada nestes cálculos foi obtida através de um cálculo de otimização com o método MR-CISD e a base aug-cc-pVDZ (C, H, O, Cl). Posteriormente foi realizado um cálculo *single point* com bases aug-cc-pVDZ (H, O, Cl) e d-aug-cc-pVDZ(C). As energias de excitação vertical para cada estado a nível MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q estão exibidas nas tabelas 11 e 12. Assim como também, as propriedades de força do oscilador ( $f$ ) e  $\langle r^2 \rangle = x^2 + y^2 + z^2$ , além dos pesos e respectivas naturezas configuracionais.

Tabela 11 - Resultados do MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q (valores entre parênteses) com a base *d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ (Cl,O,H)* para os estados singletos de simetria A' do complexo CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O.

Estado	MCSCF		MR-CISD				
	$\Delta E$ (eV)	Pesos	$\Delta E$ (eV)	$f$ (10 <sup>3</sup> )	$\langle r^2 \rangle$	Pesos	
1A'	-	0,96 gs	-	-	-	55,21	0,83gs
2A'	7,80	0,72n <sub>1</sub> (Cl) 3p <sub>1</sub> + 0,11 n <sub>1</sub> (Cl)3s	7,77	(7,56)	1,353	70,62	0,60 n <sub>1</sub> (Cl) $\sigma^*$ + 0,16 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$
3A'	7,94	0,42 n <sub>1</sub> (Cl) $\sigma^*$ + 0,33 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$ + 0,18 n <sub>1</sub> (Cl)3s	8,20	(8,13)	42,203	104,97	0,58 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>1</sub> + 0,20 n <sub>1</sub> (Cl)3s
4A'	8,67	0,95 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>2</sub>	9,14	(9,130)	7,011	140,95	0,82 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>2</sub>
5A'	8,95	0,55 n <sub>1</sub> (Cl)3s + 0,20 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>1</sub> + 0,15 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$	9,22	(9,13)	22,173	116,46	0,49 n <sub>1</sub> (Cl)3s + 0,24 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>1</sub>
6A'	9,66	0,51 n <sub>1</sub> (Cl) $\sigma^*$ + 0,36 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$	9,66	(9,54)	29,368	119,88	0,58 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$ + 0,20 n <sub>1</sub> (Cl) $\sigma^*$
7A'	10,18	0,78 n <sub>2</sub> (O)3p <sub>2</sub> + 0,14 n <sub>1</sub> (O)3s	10,37	(10,26)	29,443	124,76	0,63 n <sub>2</sub> (O)3p <sub>2</sub> + 0,17 n <sub>1</sub> (O)3s
8A'	10,49	0,59 n <sub>1</sub> (O)3s + 0,17 n <sub>2</sub> (O)3p <sub>2</sub> + 0,16 n <sub>1</sub> (O)3p $\sigma$	10,59	(10,44)	55,155	102,94	0,48 n <sub>1</sub> (O)3s + 0,21 n <sub>2</sub> (O)3p <sub>2</sub> + 0,10 n <sub>1</sub> (O)3p $\sigma$
9A'	10,99	0,75 $\sigma$ 3p <sub>1</sub> + 0,14 $\sigma$ 3p $\sigma$	11,20	(11,05)	4,533	109,04	0,60 $\sigma$ 3p <sub>1</sub> + 0,15 $\sigma$ 3p $\sigma$
10A'	11,60	0,61 $\sigma$ 3p $\sigma$ + 0,26 $\sigma$ 3s	11,58	(11,31)	408,914	101,62	0,37 $\sigma$ 3p $\sigma$ + 0,29 $\sigma$ 3s + 0,15 $\sigma\sigma^*$
11A'	12,07	0,73 n <sub>1</sub> (O)3p $\sigma$ + 0,18 n <sub>1</sub> (O)3s	12,23	(12,07)	4,588	112,96	0,64 n <sub>1</sub> (O)3p $\sigma$ + 0,12 n <sub>1</sub> (O)3s
12A'	12,22	0,63 $\sigma$ 3s + 0,18 $\sigma$ 3p <sub>1</sub> + 0,16 $\sigma$ 3p $\sigma$	12,30	(12,11)	17,22	121,28	0,44 $\sigma$ 3s + 0,23 $\sigma$ 3p <sub>1</sub> + 0,17 $\sigma$ 3p $\sigma$
13A'	12,54	0,93 n <sub>1</sub> (O)3p <sub>1</sub>	12,66	(12,47)	0,019	123,88	0,93 n <sub>1</sub> (O)3p <sub>1</sub>

Tabela 12 - Resultados do MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q (valores entre parênteses) com a base *d-aug-cc-pVDZ(C)/aug-cc-pVDZ (Cl,O,H)* para os estados singletos de simetria  $A''$  do complexo  $CH_3Cl:H_2O$ .

Estado	MCSCF		MR-CISD				
	$\Delta E$ (eV)	Pesos	$\Delta E$ (eV)	$f$ ( $10^3$ )	$\langle r^2 \rangle$	Pesos	
1A''	7,72	0,70 $n_2(Cl)3p_1 + 0,10 n_2(Cl)3p_\sigma$	7,71	(7,50)	0,189	69,72	0,62 $n_2(Cl)\sigma^* + 0,16 n_2(Cl)3p_\sigma$
2A''	7,90	0,43 $n_2(Cl)\sigma^* + 0,32 n_2(Cl)3p_\sigma + 0,16 n_2(Cl)3s$	8,04	(7,92)	11,544	91,12	0,58 $n_2(O)3s + 0,11 n_2(O)3p_1$
3A''	7,99	0,80 $n_2(O)3s + 0,12 n_2(O)3p_\sigma$	8,17	(8,11)	59,079	103,73	0,50 $n_2(Cl)3p_1 + 0,16 n_2(O)3s + 0,13 n_2(Cl)3s$
4A''	8,71	0,95 $n_1(Cl)3p_2$	9,20	(9,17)	1,772	136,71	0,70 $n_1(Cl)3p_2 + 0,10 n_2(Cl)3s$
5A''	8,98	0,66 $n_2(Cl)3s + 0,18 n_2(Cl)3p_1 + 0,10 n_2(Cl)3p_\sigma$	9,25	(9,18)	0,868	117,51	0,50 $n_2(Cl)3s + 0,18 n_2(Cl)3p_1 + 0,10 n_1(Cl)3p_2$
6A''	9,54	0,47 $n_2(Cl)\sigma^* + 0,42 n_2(Cl)3p_\sigma$	9,61	(9,52)	13,049	123,63	0,62 $n_2(Cl)3p_\sigma + 0,17 n_2(Cl)\sigma^*$
7A''	9,85	0,79 $n_2(O)3p_\sigma + 0,12 n_2(O)3s$	9,98	(9,82)	0,42	114,44	0,79 $n_2(O)3p_\sigma$
8A''	10,37	0,94 $n_2(O)3p_1$	10,44	(10,22)	0,641	123,58	0,82 $n_2(O)3p_1$
9A''	11,86	0,97 $\sigma 3p_2$	12,14	(12,04)	11,344	141,32	0,97 $\sigma 3p_2$
10A''	12,35	0,95 $n_1(O)3p_2$	12,61	(12,53)	0,066	136,54	0,95 $n_1(O)3p_2$

Comparando os dois métodos utilizados, observou-se que as diferenças em relação às energias de excitação verticais são muito pequenas, uma vez que a raiz do erro quadrático médio em relação às energias do método MCSCF e MR-CISD está em torno de 0,22 eV. Ao adicionar-se a correlação de Davidson essa diferença em relação à energia MR-CISD é um pouco menor, sendo expressa pelo valor da raiz do erro quadrático médio em torno de 0,20 eV. As principais diferenças entre os métodos MCSCF e MR-CISD estão nos estados  $4A'$  e  $4A''$ , correspondendo aos valores de 0,47 eV e 0,49 eV. A ordem energética dos estados, de maneira geral, é a mesma para ambos os métodos, sendo assim os estados  $13A'$  e  $10A''$ , de energias bem próximas, são os estados com os maiores energias de excitação verticais, sendo esses classificados como estados de natureza configuracional  $n_1(O)3p_{(1 \text{ ou } 2)}$ . Logo, ressalta-se que, nesse estudo, foram caracterizados estados envolvendo excitações a partir de orbitais não ligantes do oxigênio que se encontram acima de estados de alta energia ( $\sigma 3p$ ) anteriormente estudados por Medeiros *et al.* (2016).

A ordem decrescente de energias verticais dos estados a nível MR-CISD corresponde a seguinte:  $13A' > 10A'' > 12A' > 9A'' > 11A' > 10A' > 9A' > 8A' > 8A'' > 7A' > 7A'' > 6A' > 6A'' > 5A'' > 5A' > 4A'' > 4A' > 3A' > 3A'' > 2A'' > 2A' > 1A''$ . Portanto, as energias verticais obtidas para o complexo de  $CH_3Cl:H_2O$  a nível MR-CISD variam de 7,77 eV a 12,66 eV, adicionando-se a correção de consistência na extensividade de Davidson, essa variação é de 7,56 eV a 12,53 eV. Além disso, analisando-se os resultados a nível MR-CISD, identificou-se que os estados caracterizados por um caráter de Rydberg encontram-se acima de 7,92 eV. Outra observação que se pode destacar em relação às energias é que a nível MR-CISD os pares de estados  $6A'/6A''$  e  $13A'/10A''$ , cujas naturezas configuracionais são iguais, aproximam-se da degenerescência.

Já em relação à natureza configuracional dos estados definida pelos dois métodos, constata-se que ao considerar a correlação dinâmica, alguns estados têm suas naturezas modificadas. A nível MCSCF os estados  $2A'$  e  $1A''$  possuem caráter de Rydberg, sendo caracterizados pela configuração de maior peso  $n_1(Cl)3p_1$ , já a nível MR-CISD ocorre uma alteração na natureza desses estados, cuja configuração principal passa a ser  $n_1(Cl)\sigma^*$ . No estado  $3A'$  ocorre o contrário, isto é, trata-se de um estado de valência de natureza configuracional  $n_1(Cl)\sigma^*$ ,  $n_1(Cl)3p_\sigma$  e  $n_1(Cl)3s$  a nível MCSCF, enquanto a nível MR-CISD passa a corresponder a um estado de Rydberg definido pelas configurações  $n_1(Cl)3p_1$  e  $n_1(Cl)3s$ . No caso dos estados  $6A'$  e  $6A''$ , a nível MCSCF, identifica-se que apresentam caráter de valência ( $n(Cl)\sigma^*$ ), entretanto, observa-se que ao adicionar-se a correlação dinâmica tais estados são caracterizados por uma configuração principal  $n(Cl)3p_\sigma$ , classificando-os como estados de Rydberg. Para o estado  $2A''$  algo semelhante ocorre, ou seja, a nível MCSCF este estado corresponde a uma natureza de valência, apresentando uma configuração dominante do

tipo  $n_2(\text{Cl})\sigma^*$ , no entanto, a nível MR-CISD este estado apresenta configuração de peso mais significativo de natureza Rydberg ( $n_2(\text{O})3s$ ). Assim, destaca-se que esse estado passa a englobar excitações a partir dos orbitais não ligantes do oxigênio quando se considera a correlação dinâmica. De forma geral, essas mudanças podem ser justificadas pela mistura valência-Rydberg que ocorre ao considerar-se a correlação dinâmica, uma vez que o efeito da correlação eletrônica é maior para componentes de valência.

Outras alterações configuracionais menos significativas também podem ser identificadas em razão da mudança do nível de cálculo. Avaliando a caracterização do estado  $5A'$  em ambos os níveis de cálculo é observado que são mantidas as principais configurações, porém a contribuição da excitação  $n_1(\text{Cl}) \rightarrow 3p_\sigma$  não é significativa a nível MR-CISD. Já no estado  $10A'$ , identifica-se que as principais configurações são as mesmas em ambos os métodos, sendo estas do tipo  $\sigma 3p_\sigma$  e  $\sigma 3s$ , entretanto, a nível MR-CISD há uma contribuição significativa da configuração  $\sigma\sigma^*$ , que não contribui de forma significativa para o estado  $10A'$  a nível MCSCF. Avaliando-se o estado  $3A''$ , nota-se que a nível MCSCF há apenas contribuições significativas de excitações a partir dos orbitais não ligantes do oxigênio, já a nível MR-CISD a configuração  $n_2(\text{Cl})3p_1$  é a de maior contribuição, seguida pelas configurações  $n_2(\text{O})3s$  e  $n_2(\text{Cl})3s$ . Por fim, o estado  $7A''$  apresenta caráter multiconfiguracional a nível MCSCF, sendo caracterizado pelas configurações  $n_2(\text{O})3p_\sigma$  e  $n_2(\text{O})3s$ , já a nível MR-CISD este estado é caracterizado por uma única configuração significativa  $n_2(\text{O})3p_\sigma$ .

De uma maneira geral, comparando-se os dois métodos, para os estados nos quais as naturezas configuracionais permanecem inalteradas, os pesos de tais configurações são relativamente próximos.

Analisando-se os valores de  $\langle r^2 \rangle$ , constata-se que, com exceção dos estados  $2A'$  e  $1A''$ , todos os estados apresentam um grande crescimento desse parâmetro em relação ao estado fundamental. Isso demonstra que tais estados apresentam um caráter difuso, sendo assim, podem ser classificados essencialmente como estados do tipo Rydberg. No caso dos estados com menor valor de  $\langle r^2 \rangle$  nota-se que estes se tratam de estados do tipo valência, sendo caracterizados por excitações do tipo  $n \rightarrow \sigma^*$ . Os maiores valores dessa propriedade estão presentes nos estados cujas configurações são do tipo  $n3p_2$  ou  $\sigma 3p_2$ .

Avaliou-se também a força do oscilador para os estados do complexo, sendo assim, obteve-se que o estado  $10A'$  apresenta o maior valor para essa propriedade, e, portanto está associado a uma transição de alta intensidade. Por outro lado, os estados de menor força do oscilador são o  $13A'$  e  $10A''$ , cujas naturezas configuracionais correspondem a excitações de orbitais não ligantes do oxigênio de simetria  $a'$  para orbitais de Rydberg do

tipo 3p do carbono. De um modo geral, a força do oscilador decresce conforme os estados da seguinte maneira:  $10A' > 3A'' > 8A' > 3A' > 7A' > 6A' > 5A' > 12A' > 6A'' > 2A'' > 9A'' > 4A' > 11A' > 9A' > 4A'' > 2A' > 5A'' > 8A'' > 7A'' > 1A'' > 10A'' > 13A'$ .

#### 5.4.1 Influência da molécula de água sobre os estados excitados do clorometano

Posteriormente, buscou-se analisar as principais mudanças eletrônicas provocadas pela presença da molécula de água junto ao clorometano. Para isso, foram comparados os resultados da molécula de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  isolada com os do complexo  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ , tabela 13. Foram avaliadas as propriedades de energia de excitação vertical para nível MR-CISD e MR-CISD+Q, natureza dos estados, força do oscilador e  $\langle r^2 \rangle$ , para os estados correspondentes das duas moléculas.

Tabela 13 - Comparação entre os estados singletos excitados da molécula de CH<sub>3</sub>Cl e do complexo CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O. Valores MR-CISD+Q entre parênteses.

Estado	CH <sub>3</sub> Cl					CH <sub>3</sub> Cl:H <sub>2</sub> O				
	MR-CISD					MR-CISD				
	$\Delta E$ (eV)	$f$ (10 <sup>3</sup> )	$\langle r^2 \rangle$	Pesos		$\Delta E$ (eV)	$f$ (10 <sup>3</sup> )	$\langle r^2 \rangle$	Pesos	
1A'-1A'	-	-	-	42,89	0,85 gs	-	-	-	55,21	0,83gs
2A'-2A'	7,18	(7,14)	0,603	58,94	0,64 n <sub>1</sub> (Cl) $\sigma^*$ + 0,23 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$	7,77	(7,56)	1,353	70,63	0,60 n <sub>1</sub> (Cl) $\sigma^*$ + 0,16 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$
3A'-3A'	7,64	(7,78)	27,594	80,52	0,87 n <sub>1</sub> (Cl)3s	8,20	(8,13)	42,203	104,97	0,58 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>1</sub> + 0,20 n <sub>1</sub> (Cl)3s
4A'-4A'	8,62	(8,82)	16,971	116,97	0,87 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>1</sub>	9,14	(9,13)	7,011	140,95	0,82 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>2</sub>
5A'-5A'	8,63	(8,84)	10,985	117,18	0,87 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>2</sub>	9,22	(9,13)	22,173	116,46	0,49 n <sub>1</sub> (Cl)3s + 0,24 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>1</sub>
6A'-6A'	9,07	(9,17)	22,036	116,91	0,65 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$ + 0,22 n <sub>1</sub> (Cl) $\sigma^*$	9,66	(9,54)	29,368	119,88	0,58 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$ + 0,20 n <sub>1</sub> (Cl) $\sigma^*$
7A'-9A'	10,59	(10,68)	52,277	84,28	0,62 $\sigma$ 3s + 0,20 $\sigma$ 3p $\sigma$	11,20	(11,05)	4,533	109,04	0,60 $\sigma$ 3p <sub>1</sub> + 0,15 $\sigma$ 3p $\sigma$
8A'-10A'	11,07	(11,04)	390,872	88,53	0,45 $\sigma$ 3p $\sigma$ + 0,26 $\sigma$ 3s + 0,15 $\sigma\sigma^*$	11,58	(11,31)	408,914	101,62	0,37 $\sigma$ 3p $\sigma$ + 0,29 $\sigma$ 3s + 0,15 $\sigma\sigma^*$
9A'-12A'	11,59	(11,74)	16,667	116,16	0,88 $\sigma$ 3p <sub>1</sub>	12,11	(12,11)	17,22	121,29	0,44 $\sigma$ 3s + 0,23 $\sigma$ 3p <sub>1</sub> + 0,17 $\sigma$ 3p $\sigma$
1A''-1A''	7,16	(7,11)	0,58	58,96	0,64 n <sub>2</sub> (Cl) $\sigma^*$ + 0,23 n <sub>2</sub> (Cl)3p $\sigma$	7,71	(7,50)	0,189	69,72	0,62 n <sub>2</sub> (Cl) $\sigma^*$ + 0,16 n <sub>2</sub> (Cl)3p $\sigma$
2A''-3A''	7,62	(7,75)	27,989	80,63	0,87 n <sub>2</sub> (Cl)3s	8,17	(8,11)	59,079	103,73	0,50 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>1</sub> + 0,16 n <sub>2</sub> (O)3s + 0,13 n <sub>2</sub> (Cl)3s
3A''-4A''	8,61	(8,80)	0,989	117,26	0,49 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>2</sub> + 0,39 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>1</sub>	9,20	(9,17)	1,772	136,71	0,70 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>2</sub> + 0,10 n <sub>2</sub> (Cl)3s
4A''-5A''	8,66	(8,85)	0,000	117,81	0,49 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>1</sub> + 0,39 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>2</sub>	9,25	(9,18)	0,868	117,51	0,50 n <sub>2</sub> (Cl)3s + 0,18 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>1</sub> + 0,10 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>2</sub>
5A''-6A''	9,05	(9,14)	22,01	116,9	0,66 n <sub>2</sub> (Cl)3p $\sigma$ + 0,22 n <sub>2</sub> (Cl) $\sigma^*$	9,61	(9,52)	13,049	123,63	0,62 n <sub>2</sub> (Cl)3p $\sigma$ + 0,17 n <sub>2</sub> (Cl) $\sigma^*$
6A''-9A''	11,57	(11,70)	17,069	116,44	0,89 $\sigma$ 3p <sub>2</sub>	12,14	(12,04)	11,344	136,54	0,97 $\sigma$ 3p <sub>2</sub>

Ao que diz respeito às energias de excitação vertical, obteve-se que os estados correspondentes do complexo apresentaram valores de energia verticais ligeiramente superiores aos da molécula de clorometano isolada. A maior diferença foi observada para os resultados para o nível MR-CISD para os estados 7A' da molécula isolada e 9A' do complexo, sendo essa diferença de 0,61 eV. Adicionalmente, incluindo-se a correção de Davidson, observa-se que os estados 2A' correspondentes nas duas moléculas, possuem as diferenças energéticas mais significativas, sendo essa no valor de 0,42 eV. Logo, as diferenças energéticas entre as moléculas, para este nível de cálculo, são menores. Apesar de tais discordâncias, a ordem de energia dos estados é a mesma tanto no clorometano isolado quanto no complexo.

Ademais, foram analisadas as possíveis alterações na natureza dos estados correspondentes ocasionadas pela presença da molécula de água. Sendo assim, avaliando os estados de simetria A' verificou-se que sob a presença da molécula de água, determinados estados apresentaram mudanças nas configurações que os caracterizam. No caso do estado 3A' do clorometano, identifica-se que esse é caracterizado como um estado de única configuração principal  $n_1(\text{Cl})3s$ , enquanto seu correspondente no complexo trata-se de um estado multiconfiguracional, cuja configuração principal é do tipo  $n_1(\text{Cl})3p_1$ . O estado 5A' do clorometano também é caracterizado por uma única configuração principal, cuja natureza é do tipo  $n_2(\text{Cl})3p_2$ , já o seu estado correspondente no complexo possui natureza multiconfiguracional, que corresponde à contribuição das configurações  $n_1(\text{Cl})3s$  e  $n_1(\text{Cl})3p_1$ . Em comparação com o estado 9A' do clorometano e seu correspondente 12A' do complexo, constata-se que ao levar em consideração a interação da molécula de água, a configuração principal ( $\sigma 3p_1$ ) é alterada para  $\sigma 3s$ , além disso, a configuração  $\sigma 3p_\sigma$  também passa a contribuir para este estado no caso do complexo.

Adicionalmente, constatou-se também algumas alterações configuracionais nos estados de simetria A'' devido a influência da molécula de água. Verifica-se que o estado 2A'' tem natureza caracterizada por uma configuração  $n_2(\text{Cl})3s$ , já o seu correspondente é classificado como um estado multiconfiguracional, cuja configuração principal é do tipo  $n_2(\text{Cl})3p_1$ . Destaca-se aqui que no complexo este estado possui uma contribuição significativa de uma excitação a partir de um dos orbitais não ligantes do oxigênio para um orbital de Rydberg do carbono. Comparando-se o estado 3A'' e seu correspondente, observa-se que a configuração principal  $n_1(\text{Cl})3p_2$  é mantida, entretanto, a configuração secundária passa a ser do tipo  $n_2(\text{Cl})3s$ , ademais, identifica-se um aumento no peso da configuração principal para o estado do complexo. O estado 4A'' do clorometano é também caracterizado pela natureza configuracional  $n_2(\text{Cl})3p_1$  e  $n_1(\text{Cl})3p_2$ , já no estado correspondente do complexo essas configurações aparecem com uma contribuição menos significativa, uma vez que a

configuração  $n_2(\text{Cl})3s$  contribui com mais da metade do peso configuracional para esse estado.

Avaliando-se os valores de  $\langle r^2 \rangle$  do complexo de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  e da molécula de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , verifica-se que o aumento dessa propriedade em relação ao estado fundamental é maior no caso do complexo, sugerindo um maior caráter difuso dos estados nessa estrutura. Destaca-se que esse crescimento é ainda mais considerável nos estados caracterizados por excitações  $\sigma \rightarrow 3p_2$  e  $n \rightarrow 3p_2$ .

Em relação à força do oscilador, constata-se que tanto a molécula isolada quanto o complexo tem o mesmo estado correspondente como o de maior força do oscilador, sendo estes os respectivos estados  $8A'$  ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) e  $10A'$  ( $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ ). As excitações  $\sigma \rightarrow 3p\sigma$ ,  $\sigma \rightarrow 3s$  e  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  caracterizam este estado, definindo assim uma mistura Rydberg-valência. Dessa forma, conforme apresentado por Medeiros, Monte e Ventura (2014), a presença da transição  $\sigma\sigma^*$  justifica o maior valor de  $f$  para este estado. De uma forma geral, são identificadas poucas mudanças significativas ao comparar-se os estados da molécula isolada e do complexo, entretanto há uma exceção para o estado  $4A''$  e seu correspondente, onde se identifica um aumento significativo na força do oscilador, uma vez que, no caso da molécula isolada, esse valor é praticamente desprezível. Outra diferença que pode ser mencionada, é que para a molécula isolada o estado de menor força do oscilador é o estado  $4A''$ , enquanto para o complexo é o estado  $1A''$ .

#### 5.4.2 Influência da geometria na descrição dos estados excitados do complexo

Outro aspecto avaliado neste trabalho foi a influência da geometria do complexo sobre os estados singletos aqui estudados. Essa comparação pode ser importante para o caso de aumentar o número de moléculas de água, sem precisar fazer otimização de geometria a nível MR-CISD. Foi comparado as energias de excitação vertical, a natureza desses estados, bem como as propriedades de força do oscilador e propriedades de um elétron ( $\langle r^2 \rangle$ ) de estruturas geométricas otimizadas a partir métodos distintos. Para facilitar a compreensão dos dados, os resultados foram separados nas tabelas 14 e 15 estados de simetria  $A'$  e  $A''$ .

Tabela 14 - Comparação entre os estados excitados singletos de simetria A' do complexo CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O para geometrias obtidas com os métodos MP2/aug-cc-pVTZ e MR-CISD/aug-cc-pVDZ. As propriedades foram calculadas a nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ. Valores MR-CISD+Q entre parênteses.

Estado	Geometria MP2/aug-cc-pVTZ					Geometria MR-CISD/aug-cc-pVDZ						
	MR-CISD		MR-CISD			MR-CISD		MR-CISD				
	$\Delta E(\text{eV})$	$f(10^3)$	$\langle r^2 \rangle$	Pesos		$\Delta E(\text{eV})$	$f(10^3)$	$\langle r^2 \rangle$	Pesos			
1A'	-	-	-	55,11	0,83 gs		-	-	-	55,212	0,83gs	
2A'	8,00	(7,79)	2,457	79,89	0,64 n <sub>1</sub> (Cl) $\sigma^*$ + 0,23 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$ + 0,10 n <sub>1</sub> (Cl)3s		7,77	(7,56)	1,353	70,626	0,60 n <sub>1</sub> $\sigma^*$ + 0,16 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$	
3A'	8,20	(8,13)	40,615	104,23	0,58 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>1</sub> + 0,20 n <sub>1</sub> (Cl)3s		8,20	(8,13)	42,203	104,968	0,58 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>1</sub> + 0,20 n <sub>1</sub> (Cl)3s	
4A'	9,14	(9,12)	6,299	140,70	0,81 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>2</sub>		9,14	(9,13)	7,011	140,950	0,82 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>2</sub>	
5A'	9,21	(9,11)	17,908	121,11	0,44 n <sub>1</sub> (Cl)3s + 0,24 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>1</sub>		9,22	(9,13)	22,173	116,461	0,49 n <sub>1</sub> (Cl)3s + 0,24 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>1</sub>	
6A'	9,75	(9,60)	33,239	115,66	0,51 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$ + 0,26 n <sub>1</sub> (Cl) $\sigma^*$		9,66	(9,54)	29,368	119,879	0,58 n <sub>1</sub> (Cl)3p $\sigma$ + 0,20 n <sub>1</sub> $\sigma^*$	
7A'	10,33	(10,21)	26,151	123,97	0,67 n <sub>2</sub> (O)3p <sub>2</sub> + 0,14 n <sub>1</sub> (O)3s		10,37	(10,26)	29,443	124,764	0,63 n <sub>2</sub> (O)3p <sub>2</sub> + 0,17 n <sub>1</sub> (O)3s	
8A'	10,58	(10,42)	64,023	100,65	0,50 n <sub>1</sub> (O)3s + 0,16 n <sub>2</sub> (O)3p <sub>2</sub> + 0,11 n <sub>1</sub> (O)3p $\sigma$		10,59	(10,44)	55,155	102,944	0,48 n <sub>1</sub> (O)3s + 0,21 n <sub>2</sub> (O)3p <sub>2</sub> + 0,10 n <sub>1</sub> (O)3p $\sigma$	
9A'	11,36	(11,21)	1,664	107,86	0,60 $\sigma$ 3p <sub>1</sub> + 0,15 $\sigma$ 3p $\sigma$		11,20	(11,05)	4,533	109,041	0,60 $\sigma$ 3p <sub>1</sub> + 0,15 $\sigma$ 3p $\sigma$	
10A'	11,77	(11,51)	372,032	104,38	0,38 $\sigma$ 3p $\sigma$ + 0,31 $\sigma$ 3s + 0,15 $\sigma\sigma^*$		11,58	(11,31)	408,914	101,624	0,37 $\sigma$ 3p $\sigma$ + 0,29 $\sigma$ 3s + 0,15 $\sigma\sigma^*$	
11A'	12,22	(12,08)	3,837	110,66	0,68 n <sub>1</sub> (O)3p $\sigma$ + 0,14 n <sub>1</sub> (O)3s		12,23	(12,07)	4,588	112,961	0,64 n <sub>1</sub> (O)3p $\sigma$ + 0,12 n <sub>1</sub> (O)3s	
12A'	12,43	(12,24)	19,297	125,59	0,41 $\sigma$ 3s + 0,23 $\sigma$ 3p <sub>1</sub> + 0,19 $\sigma$ 3p $\sigma$		12,30	(12,11)	17,22	121,287	0,44 $\sigma$ 3s + 0,23 $\sigma$ 3p <sub>1</sub> + 0,17 $\sigma$ 3p $\sigma$	
13A'	12,63	(12,44)	0,03	117,17	0,82 n <sub>1</sub> (O)3p <sub>1</sub>		12,66	(12,47)	0,019	123,885	0,93 n <sub>1</sub> (O)3p <sub>1</sub>	

Tabela 15 - Comparação entre os estados excitados singletos de simetria A'' do complexo CH<sub>3</sub>Cl:H<sub>2</sub>O para geometrias obtidas com os métodos MP2/aug-cc-pVTZ e MR-CISD/aug-cc-pVDZ. As propriedades foram calculadas a nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ. Valores MR-CISD+Q entre parênteses.

Estado	Geometria MP2/aug-cc-pVTZ					Geometria MR-CISD/aug-cc-pVDZ				
	MR-CISD					MR-CISD				
	$\Delta E$	$f$ (10 <sup>3</sup> )	$\langle r^2 \rangle$	Pesos		$\Delta E$	$f$ (10 <sup>3</sup> )	$\langle r^2 \rangle$	Pesos	
1A''	7,94	(7,74)	0,14	73,88	0,56 n <sub>2</sub> (Cl) $\sigma^*$ + 0,20 n <sub>2</sub> (Cl)3p $\sigma$	7,71	(7,50)	0,189	69,71	0,62 n <sub>2</sub> (Cl) $\sigma^*$ + 0,16 n <sub>2</sub> (Cl)3p $\sigma$
2A''	8,00	(7,88)	18,619	90,58	0,64 n <sub>2</sub> (O)3s	8,04	(7,92)	11,544	91,12	0,58 n <sub>2</sub> (O)3s + 0,11 n <sub>2</sub> (O)3p <sub>1</sub>
3A''	8,17	(8,12)	50,130	104,39	0,57 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>1</sub> + 0,15 n <sub>2</sub> (Cl)3s	8,17	(8,11)	59,079	103,73	0,50 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>1</sub> + 0,16 n <sub>2</sub> (O)3s + 0,13 n <sub>2</sub> (Cl)3s
4A''	9,20	(9,16)	1,440	138,23	0,72 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>2</sub>	9,20	(9,17)	1,772	136,71	0,70 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>2</sub> + 0,10 n <sub>2</sub> 3s
5A''	9,25	(9,17)	0,632	120,57	0,48 n <sub>2</sub> (Cl)3s + 0,18 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>1</sub> + 0,12 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>2</sub>	9,25	(9,18)	0,868	117,51	0,50 n <sub>2</sub> 3s + 0,18 n <sub>2</sub> (Cl)3p <sub>1</sub> + 0,10 n <sub>1</sub> (Cl)3p <sub>2</sub>
6A''	9,68	(9,57)	14,284	119,81	0,55 n <sub>2</sub> (Cl)3p $\sigma$ + 0,22 n <sub>2</sub> (Cl) $\sigma^*$	9,61	(9,52)	13,049	123,63	0,62 n <sub>2</sub> 3p $\sigma$ + 0,17 n <sub>2</sub> $\sigma^*$
7A''	9,95	(9,80)	0,172	112,24	0,67 n <sub>2</sub> (O)3p $\sigma$	9,98	(9,82)	0,42	114,44	0,79 n <sub>2</sub> (O)3p $\sigma$
8A''	10,38	(10,16)	0,800	116,64	0,82 n <sub>2</sub> (O)3p <sub>1</sub>	10,44	(10,22)	0,641	123,58	0,82 n <sub>2</sub> (O)3p <sub>1</sub>
9A''	12,28	(12,18)	12,295	141,34	0,85 $\sigma$ 3p <sub>2</sub>	12,14	(12,04)	11,344	141,32	0,97 $\sigma$ 3p <sub>2</sub>
10A''	12,59	(12,51)	0,059	132,40	0,84 n <sub>1</sub> (O)3p <sub>2</sub>	12,61	(12,53)	0,066	136,54	0,95 n <sub>1</sub> (O)3p <sub>2</sub>

Avaliando-se as energias de excitação vertical, verifica-se que os desvios entre os resultados são muito pequenos, uma vez que a raiz do erro quadrático médio para esses resultados a nível MR-CISD é equivalente a 0,10 eV. Discordâncias um pouco mais significativas podem ser identificadas nos estados 2A' e 1A'', sendo estas no valor de 0,23 eV, o que ainda corresponde à uma diferença pouco significativa. Considerando os resultados com a correção de Davidson, o valor da raiz do erro quadrático médio tem o mesmo valor de 0,10 eV. Tanto para os resultados da geometria obtida por MP2, quanto os resultados da geometria alcançada por MR-CISD, os estados 13A' e 10A'' permanecem como estados de maior energia. Estes estados envolvem transições a partir de orbitais não ligantes do oxigênio para orbitais de Rydberg. As energias dos estados, para o caso da geometria obtida por MP2, variam de 8,00 a 12,63 eV a nível MR-CISD e de 7,79 a 12,51 eV para o nível MR-CISD+Q. Adicionalmente, a ordem energética dos estados nos resultados comparados é a mesma. Isso sugere que a mudança geométrica não altera de forma significativa as propriedades energéticas dos estados do complexo.

Além disso, a natureza configuracional dos estados em ambos os resultados é mantida, uma vez que as configurações de maior peso são as mesmas nos dois casos. No entanto, são identificadas algumas alterações nas configurações de pesos secundários ao compararem-se os estados das duas geometrias distintas do complexo. Sendo assim, observa-se que, para o estado 2A' da geometria obtida do MP2, há contribuição de uma configuração  $n_1(\text{Cl})3s$ , que não aparece no estado correspondente na geometria obtida por MR-CISD. O contrário acontece no caso do estado 4A'', isto é, para a abordagem utilizando a geometria otimizada com MR-CISD identifica-se uma contribuição  $n_2(\text{Cl})3s$ , que não contribui de forma significativa no caso da geometria obtida do MP2. Já no estado 2A'', verifica-se que para o caso da geometria 1, este estado apresenta natureza multiconfiguracional  $n_2(\text{O})3s$  e  $n_2(\text{O})3p_1$ , enquanto para geometria 2 identifica-se contribuição significativa apenas da configuração  $n_2(\text{O})3s$ . Adicionalmente, para o estado 3A'', no caso da geometria 1, constata-se uma contribuição configuracional  $n_2(\text{O})3s$ , que não possui peso significativo no caso da geometria 2. Entretanto, destaca-se que, todas as alterações configuracionais identificadas correspondem a configurações de pesos em torno de 10%, sendo assim, são alterações pouco significativas.

Em uma análise geral, constata-se que as principais configurações são mantidas e pesos configuracionais têm valores próximos em ambas os casos, no entanto, para os estados de maior energia, 13A', 9A'' e 10A'', cujas naturezas são monoconfiguracionais, verifica-se uma pequena diminuição no peso de tais configurações para o caso da geometria 2.

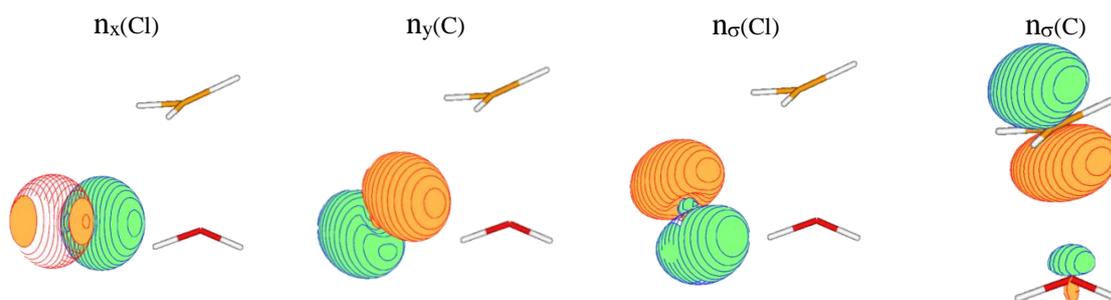
Analiando-se a propriedade  $\langle r^2 \rangle$ , nota-se que para ambas as abordagens geométricas há uma mesma tendência de crescimento dessa propriedade com os estados em relação ao estado fundamental  $1A'$ , logo, os estados os quais possuem um maior crescimento são os estados  $4A'$ ,  $9A''$  e  $10A''$ . Ademais, analisando-se os estados correspondentes, percebe-se também que a mudança na geometria não altera de forma considerável o valor de  $\langle r^2 \rangle$ . Sendo assim, em ambos os sistemas de geometria é verificado que a maioria dos estados tem um caráter de Rydberg.

No diz que respeito à força do oscilador de cada estado, nota-se que para ambos os casos o estado  $10A'$  tem o principal valor, caracterizando-se assim como estado mais relevante. A presença de transições  $\sigma \rightarrow 3p\sigma$ ,  $\sigma \rightarrow 3s$  e  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  definem a natureza configuracional desse estado em ambas as geometrias estudadas. A tendência de crescimento dessa propriedade segue a mesma ordem para ambas as geometrias, sendo os estados  $13A'$  e  $10A''$  os de menor força do oscilador. Portanto, constata-se que a mudança geométrica não afeta essa propriedade relacionada à probabilidade das transições.

## 5.5 Estado iônico

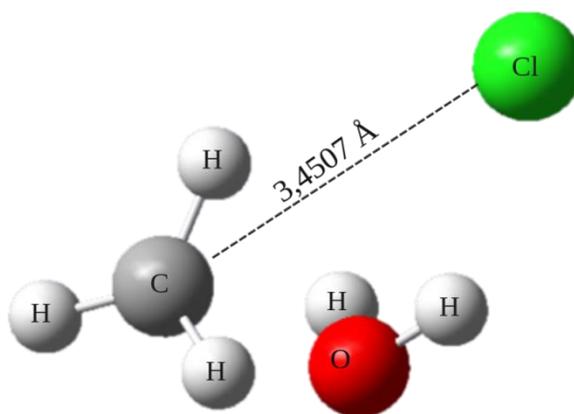
Uma estrutura correspondente ao estado iônico foi obtida a partir da dissociação da ligação C-Cl na simetria  $C_s$ , no entanto, um cálculo de frequência demonstrou a existência de um modo imaginário que quebrava essa simetria. Ao caminhar na superfície de energia potencial do modo de frequência negativo, foi obtido uma estrutura de mínimo. Posteriormente, se realizou um cálculo de otimização a nível MR-CISD/aug-cc-pVDZ (C,O,H,Cl), com CAS (6,4). Os orbitais usados nesse espaço ativo estão localizados na figura 5. A geometria otimizada para o par iônico separado por solvente é mostrada na figura 6.

Figura 5- Orbitais do espaço ativo, CAS (6,4), utilizados para o cálculo do estado iônico.



A partir da geometria do par iônico pode-se observar uma forte influência da molécula de água nessa estrutura. Podem ser observadas tanto interações entre o carbono e o oxigênio, quanto entre o cloro e um dos hidrogênios da água. Conseqüentemente, a estrutura do par iônico permite identificar dois possíveis caminhos de dissociação, aqui denominados canal (a) e canal (b). Através do canal (a) são formados os íons metanol protonado e cloreto, já através do canal (b) formam-se o cátion metil e o ânion cloreto hidratado. Na geometria do par iônico, apresentada na figura 6, a distância (R) C-O é de 2,299 Å, enquanto a distância Cl-H é de 2,353 Å. Já a distância carbono-cloro é de 3,4507 Å. O cálculo de frequências confirmou que essa geometria corresponde a um mínimo, sendo caracterizados dezoito modos vibracionais, aqui expressos em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ): 24,17; 136,07; 160,63; 216,19; 384,54; 505,20; 546,47; 700,74; 844,38; 1064,62; 1457,99; 1476,26; 1713,48; 3204,76; 3397,67; 3409,47; 3935,45; 4007,84.

Figura 6 – Estrutura de mínimo do par iônico  $[\text{CH}_3^+(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^-]$  obtida a nível MR-CISD.



Para definir a energia do estado iônico foi realizado um cálculo *single point* a nível MR-CISD (MR-CISD+Q). Foi usada a mesma base aug-cc-pVDZ para todos os átomos. Os orbitais de valência incluídos no espaço ativo para este cálculo estão exibidos na figura 4. Além desses, foi incluído no espaço auxiliar um orbital de Rydberg (3s) do carbono. Portanto, obteve-se que o estado iônico está localizado 4,24 eV acima do estado fundamental, sendo aqui consideradas as correções ZPE do estado fundamental ( $13843,66 \text{ cm}^{-1}$ ) e do estado iônico ( $13592,97 \text{ cm}^{-1}$ ). Ao comparar-se esse resultado com o resultado da molécula de clorometano isolada (MEDEIROS *et al.*, 2016), nota-se que há uma diferença energética de 0,64 eV, uma vez que, o estado iônico do clorometano encontra-se 4,88 eV acima do estado fundamental. Ademais, identificou-se que nessa estrutura há uma mistura

configuracional razoável, sendo identificadas as configurações:  $0,46 n_x(\text{Cl})2p_\sigma(\text{C}) + 0,23 (n_\sigma(\text{Cl}))^2 + 0,14 n_y(\text{Cl})2p_\sigma(\text{C})$ . Logo, verifica-se que a configuração iônica de camada fechada corresponde a de segunda maior contribuição.

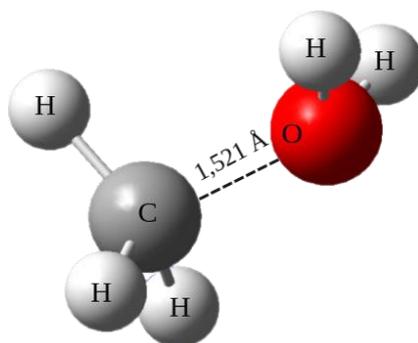
### 5.6 Energia de estabilização do par iônico.

Para calcular a energia de estabilização do par iônico encontrado necessitou-se considerar a possibilidade de dois caminhos de ionização distintos, definidos como (a) e (b). No canal (a) a interação da molécula de água com o cátion metil é mais forte, permitindo a formação de um íon metanol protonado. Já no canal (b), a água interage mais fortemente com o cloreto fazendo com que seja gerado o ânion cloreto hidratado. Uma vez que a estrutura do par iônico obtida não permite determinar claramente o canal iônico pelo qual ocorre a dissociação, ambos os canais são possíveis. Logo, deve-se considerar duas energias de estabilização.

Para ambos os canais de ionização (a e b), calculou-se a energia relativa dos fragmentos iônicos separados por uma distância de 50 Å entre o carbono e cloro.

No canal iônico (a) a molécula de água interage por meio do oxigênio com o cátion  $[\text{CH}_3]^+$ , logo, a estrutura do cátion corresponde ao metanol protonado  $[\text{CH}_3\text{-OH}_2]^+$ . Essa estrutura foi otimizada a fim de obter uma geometria de mínimo, e em seguida realizou-se o cálculo de frequência para determinar a energia ZPE desse fragmento. Esses cálculos foram efetuados a nível MR-CISD com base aug-ccp-pVDZ (C, H, O) e um CAS (0,0), portanto, caracterizando-se, na verdade, como um cálculo puramente CISD. A estrutura de mínimo obtida para este cátion está representada na figura 7. Nessa estrutura a distância (R) C-O é de 1,521 Å. O ângulo >HOH equivale a 109,21 °.

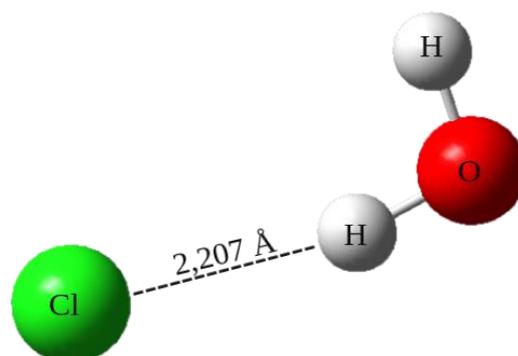
Figura 7 – Estrutura de mínimo do cátion  $(\text{CH}_3\text{-H}_2\text{O})^+$ .



Em seguida, adicionou-se o cloreto [Cl<sup>-</sup>] a essa estrutura a uma distância de 50 Å do carbono, de maneira que os átomos de cloro, oxigênio e carbono permanecessem colineares, estando a molécula de água entre o carbono e cloro, de acordo com a estrutura do par iônico. Sendo assim, realizou-se o cálculo *single point* dessa estrutura com um CAS (3,1) e AUX (1,0). O orbital auxiliar aqui incluído no espaço ativo trata-se do orbital 3s do carbono. A energia de estabilização foi então determinada pela diferença entre as energias da supermolécula e da estrutura de mínimo do estado iônico, corrigida pela energia ZPE e pelo termo de Coulomb (0,29 eV) correspondente a atração de cargas +1 e -1 separadas em uma distância de 50 Å. Assim, a energia de estabilização foi determinada em 2,40 eV (MR-CISD+Q). As energias de ponto zero vibracional do cátion e do par iônico foram caracterizadas em número de onda, respectivamente, como 14423,52 cm<sup>-1</sup> e 13592,97 cm<sup>-1</sup>.

Ao comparar-se esse resultado com o resultado da molécula de CH<sub>3</sub>Cl isolada (4,65 eV) (MEDEIROS *et al.*, 2016), observa-se que a energia de ligação obtida no atual estudo é 2,25 eV menor que o correspondente na molécula isolada. Entretanto, essa mudança é esperada, uma vez que a estrutura do par iônico obtida influencia diretamente na estabilização do mesmo, além disso, o canal iônico aqui considerado difere do canal iônico para a molécula isolada, uma vez que há a formação de um metanol protonado.

Adicionalmente, o canal iônico (b) é caracterizado pela interação da molécula de água através de um dos hidrogênios com o ânion [Cl]<sup>-</sup>, logo, a estrutura desse íon corresponde ao cloreto hidratado [HOHCl]<sup>-</sup>. Portanto, foi realizada a otimização de tal estrutura com a finalidade de obter um mínimo geométrico, sendo também efetuado, posteriormente, um cálculo de frequência para determinar a energia ZPE desse fragmento. Esses cálculos foram executados a nível teórico MR-CISD com base aug-cc-pVDZ (H, O) e d-aug-cc-pVDZ (Cl). Um CAS (2,1) foi utilizado com a inclusão de um orbital auxiliar 4s do átomo de cloro. A estrutura de mínimo encontrada está representada na figura 8. Para esse mínimo geométrico identifica-se uma distância (R) Cl-H de 2,207 Å. O ângulo (>) HOH corresponde a 101,0 °.

Figura 8 – Estrutura de mínimo do ânion (HOHCl)<sup>-</sup>.

No caso desse canal, adicionou-se à estrutura [HOHCl]<sup>-</sup> otimizada o cátion metil [CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> após também ser otimizado, a uma distância de 50 Å entre o cloro e o carbono. Manteve-se aqui a colinearidade entre os átomos de cloro, oxigênio e carbono. Foi efetuado um *single point* para a supermolécula para obter a energia correspondente a este canal iônico. Assim, utilizou-se um CAS (3,1) e um espaço auxiliar (1,0). A energia de estabilização do par iônico foi então definida pela diferença entre a energia obtida nesse cálculo e a energia de mínimo do estado iônico, adicionando-se a correção ZPE e do termo de Coulomb (0,29 eV). As energias de ponto zero do fragmento aniônico e do cátion [CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> foram determinadas em número de onda em 5305,28 cm<sup>-1</sup> e 6960,57 cm<sup>-1</sup>, já o valor da ZPE do par iônico está citado acima nessa seção. Sendo assim, a energia de estabilização do par iônico em relação a este canal foi definida em 4,38 eV.

Também se comparou a energia de ligação do par iônico em relação a este canal (b) com a energia de ligação do clorometano do trabalho referência (MEDEIROS *et al.*, 2016), sendo assim, constatou-se que apesar de menos estável, considerando a influência da molécula de água na estrutura do par iônico, ambos os resultados estão relativamente próximos, visto que essa diferença é de apenas 0,27 eV. Além do mais, observa-se que a energia de estabilização obtida através deste canal é bem mais estável em comparação ao canal iônico (a), sendo a diferença entre os resultados de 1,98 eV. Isso pode indicar que este canal iônico deve ser mais populado do que o canal iônico (a) por conta da maior estabilidade do par iônico.

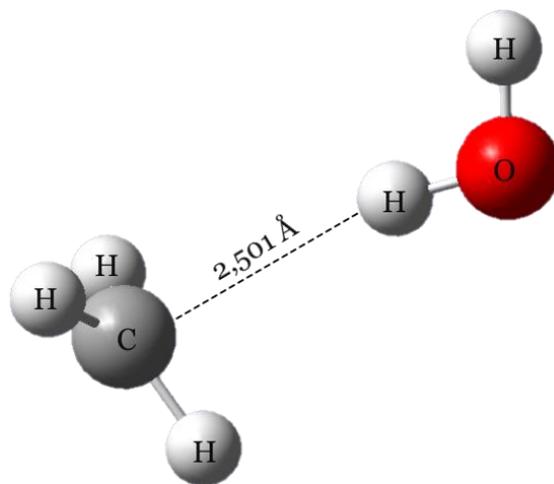
### 5.7 Energias de dissociação do estado fundamental.

Buscou-se também determinar as energias correspondentes à dissociação do estado fundamental. Para isso, calculou-se a diferença entre as energias da supermolécula que corresponde ao canal neutro e a estrutura de mínimo do estado fundamental (1A'). Dessa

forma, caracterizou-se duas energias de dissociação que estão relacionadas aos dois canais neutros definidos neste estudo.

Para o canal neutro (a) foi definida a estrutura de mínimo para o radical  $[\text{CH}_3](\text{H}_2\text{O})$ , através de um cálculo de otimização a nível MR-CISD, figura 9. A energia do ponto zero vibracional foi obtida por meio de um cálculo de frequência a mesmo nível teórico. Nesse mínimo estrutural a distância C-H é de 2,501 Å.

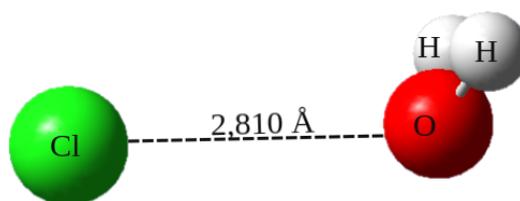
Figura 9 – Estrutura de mínimo do radical  $\text{CH}_3(\text{H}_2\text{O})$ .



Na etapa seguinte, foi adicionado à estrutura de mínimo encontrada um radical cloro a uma distância de 50 Å do átomo de carbono. É importante ressaltar, mais uma vez, que a colinearidade entre o carbono, oxigênio e cloro foi mantida. Dessa maneira, efetuou-se um single point a fim de definir a energia desse canal, onde o CAS utilizado foi o mesmo do metanol protonado.

Para o canal neutro (b) necessitou-se caracterizar a geometria de mínimo para os radicais  $\text{CH}_3$  e  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ , figura 10, dessa forma realizou-se cálculos de otimização a nível MR-CISD com esse objetivo. Assim, obteve-se que para essa estrutura a distância Cl-O é de 2,81 Å. Posteriormente, foram também realizados cálculos de frequência para definir as energias do ponto zero vibracional de cada fragmento radicalar. Depois de otimizadas, ambas as estruturas foram unidas a uma distância de 50 Å C-Cl, permanecendo a molécula de água entre esses átomos de forma colinear. A partir dessa estrutura de supermolécula foi efetuado um *single point* para obter a energia que caracteriza esse canal. O CAS aqui usado foi o mesmo definido para o canal iônico (b).

Figura 10 – Estrutura de mínimo do radical  $Cl(H_2O)$



Como resultado, a energia de dissociação do estado fundamental em relação ao canal neutro (a) foi determinada em 3,35 eV. Já em relação ao canal neutro (b), essa energia foi definida em 3,25 eV. Observa-se que as energias são próximas, com uma diferença de apenas 0,10 eV. Contudo, o canal (b) apresenta a menor energia de dissociação do estado fundamental.

Ademais, comparou-se estes resultados com os resultados para a molécula de  $CH_3Cl$  a mesmo nível de teoria (MEDEIROS *et al.*, 2016). A energia de dissociação do estado fundamental para a molécula de clorometano corresponde a 3,70 eV, sendo assim, identifica-se que as energias de dissociação do estado fundamental do complexo são menores do que as do  $CH_3Cl$  isolado. De maneira mais específica, a energia de dissociação do estado fundamental em relação ao canal (a) está 0,35 eV abaixo da energia de dissociação do clorometano, já em relação ao canal (b) essa diferença é um pouco maior, alcançado 0,45 eV. Tais mudanças estão relacionadas, principalmente, as interações com a molécula de água presente.

Outro aspecto analisado foi a ordem de energia dos canais, conseqüentemente, avaliou-se as energias dos dois canais iônicos e dos dois canais neutros, que correspondem a energias de dissociação. Para realizar essa comparação, calculou-se também as diferenças de energia entre os canais iônicos e o estado fundamental, considerando as correções ZPE relacionadas, bem como a correção de Coulomb (0,29 eV).

Sendo assim, obteve-se que, em relação ao estado fundamental, o canal iônico (a) apresenta uma energia no valor de 6,64 eV. Já para o canal iônico (b) essa energia é superior, sendo de 8,62 eV. Dessa forma, constatou-se que os canais neutros apresentam energias consideravelmente menores em relação aos canais iônicos. O canal neutro (a) é 3,29 eV menos energético do que seu canal iônico correspondente. Comparando-se os resultados para o canal iônico (b), observa-se que a diferença entre esse e o canal neutro

correspondente é de 5,37 eV. Adicionalmente, como já citado anteriormente, a diferença entre os canais iônicos é de 1,98 eV. Logo, a ordem de energia dos canais revela que o canal iônico (b) é o de maior energia seguido pelo canal iônico (a). Os canais neutros (a) e (b) vem em seguida, sendo o canal neutro (a) o de maior energia, apesar disso, a diferença entre eles é significativamente pequena.

### 5.8 Energia de ionização do radical $\text{CH}_3\text{:H}_2\text{O}$

Para compreender melhor o processo de fotoionização do complexo radical  $\text{CH}_3(\text{H}_2\text{O})$ , buscou-se caracterizar a energia de ionização vertical do mesmo, levando em conta os possíveis canais de ionização.

Com essa finalidade, tendo em vista que a estrutura do par iônico apresenta dois possíveis canais iônicos, considerou-se também a existência de dois canais neutros distintos, que diferem pelas diferentes interações com a molécula de água. Uma vez que o canal iônico (a) indica a formação do metanol protonado ( $[\text{CH}_3\text{-OH}_2]^+$  e cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), foi possível definir a energia de ionização do complexo em relação ao mesmo, a partir da afinidade eletrônica do cloro. Sendo assim, calculou-se a energia de ionização do radical  $\text{CH}_3\text{:H}_2\text{O}$  em relação ao canal (a) pela diferença entre as energias do canal iônico (a) e o canal neutro correspondente e somando este valor ao resultado de 3,61 eV, que corresponde a afinidade eletrônica do cloro (NIST, 2020). Além disso, foi incluída também a correção ZPE. Destaca-se que o valor da energia do ponto zero vibracional do radical  $[\text{CH}_3](\text{H}_2\text{O})$  equivale a  $11855,47 \text{ cm}^{-1}$ . Assim, a energia de ionização para o complexo  $\text{CH}_3\text{:H}_2\text{O}$  foi determinada em 6,90 eV.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho de Dissertação trouxe um esclarecimento sobre a fotoquímica do clorometano hidratado ( $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ ), através do estudo das naturezas e energias dos estados excitados, bem como dos processos de fotodissociação do complexo, envolvendo a caracterização de importantes canais fotodissociativos. Isso possibilitou um entendimento a respeito de como a molécula de água pode influenciar nos estados excitados do clorometano, bem como na dissociação do mesmo.

No presente estudo, foram investigados, por meio de métodos de estrutura eletrônica altamente correlacionados (CASSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q) estados singletos excitados do complexo formado por uma molécula de clorometano e uma molécula de água, sendo estes estados de valência e de Rydberg. Tendo sido avaliados parâmetros de energia de excitação vertical, força do oscilador,  $\langle r^2 \rangle$ , e natureza dos estados para vinte e três estados eletrônicos. Também, foram investigados possíveis canais fotodissociativos para o complexo.

As energias de excitação verticais obtidas para o complexo de  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$  a nível MR-CISD se encontram no intervalo de 7,77 eV a 12,66 eV, adicionando-se a correção extensividade de Davidson, essa variação é de 7,56 eV a 12,53 eV. Os estados  $13A'$  e  $10A''$ , de energias bem próximas, são os estados com os maiores energias de excitação verticais, sendo esses classificados como estados de natureza configuracional  $n_1(\text{O})3p_{(1 \text{ ou } 2)}$ . Constatase, ainda, que nessa estrutura os estados de Rydberg estão localizados acima de 7,92 eV. Já em relação à força do oscilador, identificou-se que o estado  $10A'$  apresenta maior valor para essa propriedade, sendo caracterizado por uma natureza multiconfiguracional Rydberg-valência  $\sigma 3p_\sigma$ ,  $\sigma 3s$  e  $\sigma\sigma^*$ .

Em relação às diferenças entre o complexo mono-hidratado e a molécula de clorometano, observou-se que as diferenças entre os valores de energias verticais das distintas estruturas para o nível MR-CISD estão acima de 0,5 eV, enquanto para nível MR-CISD+Q esse desvio é relativamente menor sendo expressado em 0,35 eV. Adicionalmente, observou-se alterações na natureza configuracional de alguns estados ao comparar-se as duas moléculas, isto é, a interação com a molécula de água modificou, sobretudo, a natureza dos estados  $3A'$ ,  $5A'$ ,  $7A'$ ,  $9A'$ ,  $2A''$  e  $4A''$  do clorometano. Apesar dessas alterações, verificou-se que para ambas as estruturas o estado de maior força do oscilador é o mesmo.

O estudo fotodissociativo permitiu caracterizar o estado iônico do complexo, esse se encontra 4,24 eV acima do estado fundamental. Através da estrutura do par iônico obtida, identificou-se dois possíveis canais fotodissociativos iônicos distintos: o canal (a), onde

ocorre a formação do cátion metanol protonado e o ânion cloreto, e o canal (b), onde verifica-se a formação do cátion metil e do ânion cloreto hidratado. A energia de ligação do par iônico em relação ao canal iônico (a) é de 2,40 eV, já em relação ao canal iônico (b) é definida em 4,38 eV. Caracterizou-se também as energias correspondentes a dissociação do estado fundamental considerando os canais neutros (a) e (b), respectivamente, em 3,35 eV e 3,25 eV. Comparando estas energias a energia de dissociação da molécula de clorometano (MEDEIROS *et al.*, 2016), que corresponde a 3,70 eV, constata-se que as energias de dissociação do clorometano monohidratado encontram-se relativamente próximas dessa energia, localizando-se abaixo em apenas 0,35 eV e 0,45 eV, respectivamente. Analisando-se as energias dos canais iônicos e neutros estudados, concluiu-se que o canal iônico (b) corresponde ao canal de maior energia.

Neste trabalho, a identificação de dois canais iônicos distintos para a molécula de clorometano aponta a geração de um maior número de íons na dissociação do  $\text{CH}_3\text{Cl}$  devido a influência da água, o que sugere que interações entre a molécula de água e o clorometano podem alterar as propriedades dissociativas deste halocarbono, favorecendo uma maior geração de ânions cloreto e, conseqüentemente, reduzindo a emissão de radicais cloro.

## 7 ESTUDOS FUTUROS

- Investigar a dinâmica não adiabática da formação do complexo iônico com métodos TD-DFT;
- Realizar um estudo dos funcionais TD-DFT mais adequados para o sistema a partir dos resultados CASSCF;
- Ampliar o número de moléculas de água, incluindo o cluster de água que poderá ser tratado com métodos QM/MM.

## 8 REFERÊNCIAS

ALCÁCER, L. Introdução à Química Quântica Computacional. Lisboa: IST Press, 2007.

BAIRD, C.; CANN, M. Química Ambiental. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BOLAJI, B. O.; HUAN, Z. Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 49–54, 2013.

BORIN, A. C.; ARAÚJO, A. V. S. de. TIPS ON ACTIVE SPACE CONSTRUCTION IN MULTICONFIGURATIONAL CALCULATIONS: A CASE STUDY. Química Nova, 2015. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20150054>>.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Quantum Theory of the Molecules. Annalen der Physik, v. 84, p. 457-484, 1927.

CARPENTER, L. J. *et al.* Update on Ozone-Depleting Substances ( ODSs ) and Other Gases of Interest to the Montreal Protocol, Chapter 1 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 55. 2014. p. 105.

CHAPMAN, S. A Theory of Upper-atmospheric Ozone. [S.I.]: Edward Stanford, 1930.

CHIPPERFIELD, M. P. *et al.* Quantifying the ozone and ultraviolet benefits already achieved by the Montreal Protocol. **Nature Communications**, v. 6, p. 1–8, 2015.

CRAMER, C. J. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

DAVIDSON, E. R. Configuration Interaction Description of Electron Correlation. The World of Quantum Chemistry, p. 17–30, 1974.

DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. The Journal of Chemical Physics, 1971.

DOZOVA, N. et al. Vibrational Spectra and Structure of  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{HDO}$ , and  $\text{CH}_3\text{Cl}:\text{D}_2\text{O}$  Complexes. IR Matrix Isolation and ab initio Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, n. 45, p. 10273–10279, nov. 2005.

DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.

FARMAN, J. C.; GARDINER, B. G.; SHANKLIN, J. D. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal  $\text{ClO}_x/\text{NO}_x$  interaction. *Nature*, 1985.

HALL, G. G. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. *Proceedings of the Royal Society*, v. 205, p. 541-552, 1951.

HARPER, D. B. The global chloromethane cycle: Biosynthesis, biodegradation and metabolic role. *Natural Product Reports*, v. 17, n. 4, p. 337–348, 2000.

HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928.

HARTREE, D. R. Self-consistent field, with exchange, for beryllium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, maio. 1935. v. 150, n. 869, p. 9–33.

HERZBERG, G. Rydberg molecules. *Annual review of physical chemistry*, v. 38, n. 1, p. 27-56, 1987.

HOSSAINI, R. et al. The increasing threat to stratospheric ozone from dichloromethane. *Nature Communications*, 2017.

JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

JENSEN, P.; BRODERSEN, S.; GUELACHVILI, G. Determination of  $A_0$  for  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$  and  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$  from the  $\nu_4$  infrared and Raman bands. *J. Mol. Spectrosc.*, v.88, p. 378, 1981.

JOCHIM, B. et al. The importance of Rydberg orbitals in dissociative ionization of small hydrocarbon molecules in intense laser fields. *Scientific Reports*, 2017.

KLESSINGER, Martin; MICHL, Josef. **Excited states and photochemistry of organic molecules**. VCH publishers, 1995.

LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 7. ed. Pearson, 2014.

LISCHKA, H. *et al.* High-level multireference methods in the quantum-chemistry program system COLUMBUS: Analytic MR-CISD and MR-AQCC gradients and MR-AQCC-LRT for excited states{,} GUGA spin-orbit CI and parallel CI density. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001. v. 3, n. 5, p. 664–673.

LISCHKA, H. et al. COLUMBUS, an ab initio electronic structure program, release 7.0, 2012: p. <http://www.univie.ac.at/columbus>.

LOCHT, R. *et al.* The vacuum UV photoabsorption spectrum of methyl chloride (CH<sub>3</sub>Cl) and its perdeuterated isotopomer CD<sub>3</sub>Cl I. A Rydberg series analysis. *Chemical Physics*, 2001.

MEDEIROS, V. C. DE *et al.* Photochemistry of CH<sub>3</sub>Cl: Dissociation and CH $\cdots$ Cl Hydrogen Bond Formation. *Journal of the American Chemical Society*, 2016.

MEDEIROS, V. C.; MONTE, S. A. DO; VENTURA, E. Valence and Rydberg states of CH<sub>3</sub>Cl: A MR-CISD study. *RSC Advances*, 2014.

MOLINA, M. J. Role of chlorine in stratospheric chemistry. *Pure & Applied Chemistry*, v. 68, p.1749-1756, 1996.

MOLINA, M. J.; ROWLAND, F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 1974.

MUELLER, M. *Fundamentals of Quantum Chemistry Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*. 2002.

MULLIKEN, R. S. Rydberg states and Rydbergization. *Accounts of Chemical Research*, v. 9, n. 1, p. 7-12, 1976.

NACHTIGALLOVA, D.; LOVE, D. E.; JORDAN, K. D. Low-lying electronically excited states of CH<sub>3</sub>Cl: Comparison of theory and experiment. *Journal of Physical Chemistry*, 1996.

NEUMANN, M. G.; QUINA, F. H. A fotoquímica no Brasil. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, supl. 1, p. 32-38, 2002 .

NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database NIST Standard Reference Database Number 101 Release 21a, August 2020, Editor: Russell D. Johnson III. <http://cccbdb.nist.gov/> acessado em 16 de novembro de 2020.

NORVAL, M. et al. The human health effects of ozone depletion and interactions with climate change. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 10, n. 2, p. 199-225, 2011.

Ozone Hole Watch. National Aeronautics and Space Administration (NASA). Disponível em: <https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/>. Acesso em: 20 de abril de 2020.

PAULI, W. The connection between spin and statistics. *Physical Review*, 1940.

PERDEW, J. P. Size-Consistency, Self-Interaction Correction, and Derivative Discontinuity in Density Functional Theory. **Advances in Quantum Chemistry**, 1990. v. 21, n. C, p. 113–134.

PRICE, W. C. The Far Ultraviolet Absorption Spectra and Ionization Potentials of the Alkyl Halides. Part I. *The Journal of Chemical Physics*, set. 1936. v. 4, n. 9, p. 539–547.

Proteção da Camada de Ozônio. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Disponível em: <https://www.mma.gov.br/informma/itemlist/category/70-protecao-da-camada-de-ozonio.html>. Acesso em: 28 de abril de 2020.

RAYMONDA, J. W.; EDWARDS, L. O.; RUSSELL, B. R. Vacuum ultraviolet absorption spectra of some chloroalkanes. *Journal of the American Chemical Society*, mar. 1974. v. 96, n. 6, p. 1708–1712.

REISLER, H.; KRYLOV, A. I. Interacting Rydberg and valence states in radicals and molecules: experimental and theoretical studies. *International Reviews in Physical Chemistry*, v. 28, n. 2, p. 267-308, 2009.

ROBINSON, J. W. **Atomic spectroscopy**. CRC Press, 1996.

ROGERS, N. J. *et al.* Vacuum-UV negative photoion spectroscopy of CH<sub>3</sub>F, CH<sub>3</sub>Cl and CH<sub>3</sub>Br. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010.

ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics*, v. 23, n. 2, p. 69-89, 1951.

ROWLAND, F. S. Stratospheric ozone depletion. **Twenty Years of Ozone Decline**, p. 23-66, 2009.

SANTEE, M. L. *et al.* Methyl chloride from the Aura Microwave Limb Sounder: First global climatology and assessment of variability in the upper troposphere and stratosphere. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 118, n. 24, 2013.

SERRANO-ANDRÉS, L.; SERRANO-PÉREZ, J. J. Calculation of excited states: Molecular photophysics and photochemistry on display. **Netherlands; Springer Sci. Busin. Media**, v. 14, p. 483-560, 2012.

SILVA, V. C. de M. Estudo Teórico dos Estados de Valência e Rydberg de Moléculas da Série CF<sub>3</sub>-nHnCl (n=0-3). 2017. 136 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

SIMONS, J. Size extensivity correction for complete active space multiconfiguration self-consistent-field Configuration Interaction energies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 626–627, 1989.

SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Physical Review*, 1929.

SOLOMON, S. *et al.* Antarctic ozone layer. **Science**, v. 353, n. 6296, p. 269–274, 2016.

THE MONTREAL PROTOCOL ON SUBSTANCES THAT DEplete THE OZONE LAYER, United Nations Environment Programme, 2000.

WU, C. Y. R.; LEE, L. C.; JUDGE, D. L. Photoabsorption cross sections of CH<sub>3</sub>F, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, and CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> from 175 to 760 Å. *The Journal of Chemical Physics*, 1979. v. 71, n. 12, p. 5221.